

see Abstract

English Family members

US 6,264,747 B1, US 6,010,751 A,  
US 5,877,895 A

PCT8068JAF

Ref. ②

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-332450

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D	5/06	1 0 1	B 0 5 D	1 0 1 C
				B
	7/24	3 0 2		3 0 2 P
B 3 2 B	7/02	1 0 3	B 3 2 B	1 0 3
	7/06			7/06

審査請求 未請求 請求項の数27 OL 外国語出願 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-64819	(71) 出願人	カタリナ コーティングス, インコーポレイティド アメリカ合衆国, アリゾナ 85745, タクソン, ウエスト グラント ロード 1850, スウェート 106
(22) 出願日	平成8年(1996)3月21日	(72) 発明者	デビッド ジー. ショー アメリカ合衆国, アリゾナ 85718, タクソン, イースト コール マリボサ 1041
(31) 優先権主張番号	4 0 6 5 6 6	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(32) 優先日	1995年3月20日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

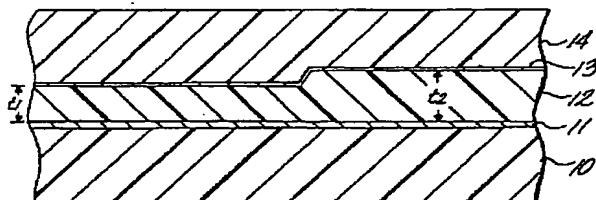
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マルチカラー干涉コーティング

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ポリエステルフィルムのような基材上に着色された干涉フィルターコーティングを形成する。

【解決手段】 金属層の間の透明なアクリレートポリマー誘電材料の層は干涉フィルターを完成し、誘電材料は150 ~ 600 の範囲の分子量を有するアクリレートモノマーを蒸発させることにより形成される。このアクリレートモノマーは150 ~ 400 の範囲内のアクリレート基に対する分子量比を有する。このアクリレートは基材上に凝縮し、その場で重合して厚さの異なる一体式フィルムを形成し、干涉色を与える。誘電材料の厚さは凝縮されるモノマーの量により、又は凝縮表面の温度もしくは基材の所定の領域に隣接する蒸発するモノマーの量を制御することにより調節される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の工程150～400のアクリレート基に対する分子量比を有するアクリレートモノマーを蒸発させること、

基材上にモノマーフィルムとしてアクリレートモノマーを凝縮させること、

このアクリレートを重合し、干渉カラーを形成するに十分な厚さを有するポリマーフィルムを形成すること、そしてこのポリマーフィルムの両面に少なくとも一部反射性のコーティングを提供することを含む、基材上に干渉カラーコーティングを形成する方法。

【請求項2】 反射性コーティングの1つが、実質的に完全に反射するに十分な厚さの金属を含む、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記金属コーティングが基材とアクリレートの間に存在する、請求項2記載の方法。

【請求項4】 両方の反射性コーティングが半反射性である、請求項1記載の方法。

【請求項5】 反射性コーティングの1つと基材の間に、基材からフィルムとコーティングを分離するための剥離層をさらに含む、請求項1記載の方法。

【請求項6】 反射性コーティングの少なくとも1つの上に保護層をさらに含む、請求項1記載の方法。

【請求項7】 以下の工程第一のアクリレートモノマーを蒸発させること、

この第一のアクリレートモノマーを基材上にモノマーフィルムとして1ミクロン未満の厚さに凝縮させること、このアクリレートを重合し、第一の屈折率を有する第一のポリマーフィルムを形成すること、

第二のアクリレートモノマーを蒸発させること、第二のアクリレートモノマーを第一のフィルム上にモノマーフィルムとして1ミクロン未満の厚さに凝縮させること、

このアクリレートを重合し、第二の屈折率を有する第二のポリマーフィルムを形成すること、ここでこの第二の屈折率は第一の屈折率とは異なっている、を含む基材上に干渉コーティングを形成する方法。

【請求項8】 以下の工程第三のアクリレートモノマーを蒸発させること、

この第三のアクリレートモノマーを第二のフィルム上にモノマーフィルムとして1ミクロン未満の厚さに凝縮させること、

このアクリレートを重合し、第一の屈折率を有する第三のポリマーフィルムを形成すること、

第四のアクリレートモノマーを蒸発させること、

第四のアクリレートモノマーを第三のフィルム上にモノマーフィルムとして1ミクロン未満の厚さに凝縮させること、

このアクリレートを重合し、第二の屈折率を有する第四のポリマーフィルムを形成すること、

第五のアクリレートモノマーを蒸発させること、第五のアクリレートモノマーを第四のフィルム上にモノマーフィルムとして1ミクロン未満の厚さに凝縮させること、

このアクリレートを重合し、第一の屈折率を有する第五のポリマーフィルムを形成すること、

第六のアクリレートモノマーを蒸発させること、第六のアクリレートモノマーを第五のフィルム上にモノマーフィルムとして1ミクロン未満の厚さに凝縮させること、

このアクリレートを重合し、第二の屈折率を有する第六のポリマーフィルムを形成すること、をさらに含む、請求項7記載の方法。

【請求項9】 各ポリマーフィルムが150～400のアクリレート基に対する分子量比を有する、請求項7記載の方法。

【請求項10】 以下の工程150～600の平均分子量を有する少なくとも1種のアクリレートモノマーを蒸発させること、

このアクリレートモノマーを基材上にモノマーフィルムとして凝縮させること、

このアクリレートを重合し、干渉カラーを形成するに十分な厚さを有するポリマーフィルムを形成すること、

このポリマーフィルムの両面に少なくとも一部反射性であるコーティングを提供すること、そしてフィルムの所定の領域を、フィルムの隣接する領域の厚さとは異なる厚さにし、それぞれの領域からの干渉カラーを変化させること、を含む基材上に多色コーティングを形成する方法。

【請求項11】 前記凝縮工程の間に基材の所定の領域の温度を隣接する領域の基材の温度と変化させて制御する工程を含む、請求項10記載の方法。

【請求項12】 前記凝縮工程の直前に基材の表面上に熱パターンをプリントすることを含む、請求項11記載の方法。

【請求項13】 前記凝縮工程が、基材の裏面を温度制御された表面と接触させつつ薄フィルム基材の前面にアクリレートモノマーを凝縮させること、及び温度制御された表面と所定の領域との間の熱接触を、表面と隣接する領域との間の熱接触とは異なる熱接触に維持すること、を含む請求項11記載の方法。

【請求項14】 前記重合工程が、所定の領域において隣接領域におけるアクリレートの重合とは異なる程度まで重合することを含む、請求項10記載の方法。

【請求項15】 前記重合工程が、フィルムを輻射に暴露することを含み、かつフィルムの所定の領域をフィルムの隣接する領域の全暴露とは異なる全暴露量で輻射に暴露することを含む、請求項14記載の方法。

【請求項16】 前記暴露工程が、フィルムの一部を輻射から遮蔽することを含む、請求項15記載の方法。

【請求項17】 前記重合工程が、フィルムに電子線を照射させることを含み、かつフィルムの所定の領域にフィルムの他の領域の全電子照射エネルギーとは異なる全電子照射エネルギーを照射することを含む、請求項14記載の方法。

【請求項18】 前記照射工程が、フィルムの異なる部分に異なる全暴露を与えるよう照射するため電子ビームを操作することを含む、請求項17記載の方法。

【請求項19】 前記所定の領域が第一の多数のストリップを含み、前記隣接する領域が第一のストリップの間に挟まれた第二の多数のストリップを含む、請求項10記載の方法。

【請求項20】 前記所定の領域を隣接する領域の厚さとは異なる厚さにする工程が、フィルムの所定の領域の厚さをフィルムの隣接する領域の厚さの収縮とは異なる程度に選択的に収縮させることを含む、請求項10記載の方法。

【請求項21】 第一の少なくとも一部反射性の層、150～400のアクリレート基に対する分子量比を有する架橋した透明なアクリレート層、このアクリレート層は干渉カラーを形成するに十分な厚さを有する、及びアクリレート層の第一の反射層とは反対の面上の第二の少なくとも一部反射性の層を含む干渉カラーフィルター。

【請求項22】 反射層の1つが実質的に完全に反射性の金属を含む、請求項21記載の干渉カラーフィルター。

【請求項23】 反射層の少なくとも1つをカバーする架橋したアクリレートの保護層をさらに含む、請求項21記載の干渉カラーフィルター。

【請求項24】 プラスチックフィルム基材をさらに含み、反射コーティングの1つが基材とアクリレート層の間に存在する、請求項21記載の干渉カラーフィルター。

【請求項25】 両方の反射コーティングが半反射性である、請求項21記載の干渉カラーフィルター。

【請求項26】 基材、及び干渉カラーを与えるに十分な厚さを有する基材上に付着された一体式アクリレートポリマーフィルム、このアクリレートフィルムの所定の領域は第一の厚さを有し、この所定の領域に隣接するアクリレートフィルムの第二の領域は所定の領域の厚さとは異なる第二の厚さを有する、を含む多色カラー干渉フィルター。

【請求項27】 基材、及び干渉カラーを与えるに十分な厚さを有する基材上に付着された一体式アクリレートポリマーフィルム、このアクリレートフィルムの所定の領域は第一の重合度を有し、この所定の領域に隣接するアクリレートフィルムの第二の領域は所定の領域の重合度とは異なる第二の重合度を有する、を含む多色カラー干渉フィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、透明なもしくは不透明な基材用の多色干渉コーティングの形成に関する。コーティング材料はアクリレートポリマーであり、隣接領域において異なる厚さの透明なコーティングを有することにより異なる色が得られる。

【0002】 干渉フィルターの使用により通貨及び証書等を偽造から保護することに最近関心がもたれている。干渉フィルターから得られる色の変化は複写機によっては複製することはできない。干渉フィルターの形成に必要な特別な装置は偽造者には容易に入手することができない。したがって、偽造を防ぐため、カナダの通貨には多色干渉フィルターパターンを設けることが提案された。たとえば、J. A. Dobrowolski らの“Optical Interference Coatings for Inhibiting Counterfeiting”, Optica Acta, 1973, 20, No. 12, pp. 925-937及びDobrowolski らの米国特許第 5,009,486 号を参照されたい。

【0003】 干渉フィルターは、たとえばTripp の米国特許第 2,590,906号に示されているように、数十年間知られている。典型的な干渉フィルターは滑らかな基材上に反射性の金属フィルムを有している。この反射フィルムには透明な誘電材料の薄層が重ねられている。このフィルターは誘電材料上の半反射性金属層で仕上げられている反射コーティング上に透明な保護コーティングを設けてもよいが、干渉フィルター自身の一部を形成するものではない。

【0004】 入射光ビームが干渉フィルターの正面の半反射性コーティングにあたると、光の一部は反射し、他の部分はこの半反射性層を通過し、誘電体に達する。ビームの透過した部分は裏面の反射層で反射され、誘電体を再び通過する。反射した波長の一部は半反射性正面層を通過し、そこで反射した光により干渉される。

【0005】 誘電材料の厚さは構造性干渉用の光の波長の1/4の数倍である（誘電材料の屈折率を与える）。したがって、光が干渉フィルターより反射すると、適当な波長を有する光が反射し、構造用干渉のための相においてビームを透過する。他の色の光は少なくとも一部破壊的干渉である。したがって、反射干渉フィルターが白色光内で観察されると、それは強力な特徴的色を反射する。

【0006】 干渉フィルターは、偽造防止手段として望ましい特性を有している。フィルターからの干渉される色は誘電材料を透過する光の長さによってきまる。垂直の入射の光でフィルターを観察すると、ある種の色、例えば青色が見られる。干渉フィルターからの反射及び入射角度が鋭角である場合、誘電材料を透過する全透過距離は垂直入射よりも長い。したがって、すれすれの入射に近い角度で干渉フィルターを観察する場合、長い波長の光、例えば紫色が見られる。干渉フィルターを観察する角度できまるそのような特徴的色の変化は複写機では再現することはできない。

【0007】干渉フィルターが2つの一部反射性の層で挟まれた薄い誘電材料を有する場合、同様の光の透過の効果が得られる。干渉フィルターの1つのタイプは、波長の1/4のその特徴的厚さのため1/4波プレートと呼ばれる。

【0008】偽造をより困難にするため、異なる領域に異なる厚さを有する干渉フィルターを使用することが提案された。干渉フィルターより反射される光の色は誘電材料の厚さによって変化するため、フィルターの異なる領域の厚さを変化させることにより多色効果を達成することができる。

【0009】Dobrowolski の概念は、米国特許第5,009,486号に示されているもののような無機光学コーティング材料を用いて干渉フィルターを製造することである。そのような材料の層は所定の厚さで形成される。マスクが重ねられ、その材料の第二の層が第一の層の一部の上に形成される。これらの2つの層は厚さの異なる、すなわち干渉色の異なる領域を形成する。

【0010】このような方法は費用がかかる。金属及び誘電材料層は通常付着ステーションを通過するフィルムの約3~10m/minの速度でスパッター法により薄フィルムポリエチレン基材上に付着される。より速い付着が望ましい。さらに、色干渉を与える2つの誘電材料の層を形成するために、表面のマスキングを間に挟んで2つの別の付着工程を行わなければならない。

【0011】従来用いられていた無機誘電材料と比較して少なくとも数十倍に干渉フィルターの形成速度を高めることが望ましい。また、厚さの異なる一体式層を形成する1回の付着工程において干渉フィルター中の誘電材料の厚さを変化させることが望ましい。さらに、所定の異なる色のパターンで干渉フィルター材料を付着させることが望ましい。

【0012】従って、本発明により好ましい実施態様において、干渉色を与えるに十分な厚さで基材上に付着された一体式アクリレートポリマーフィルムを有する多色干渉フィルターが提供される。このアクリレートフィルムの所定の領域は、この所定の領域に隣接するフィルムの第二の領域とは厚さが異なっている。従って、この所定の領域は隣接する領域とは異なる色を有している。

【0013】干渉カラーコーティングは、150~600の範囲の分子量を有するアクリレートモノマーを蒸発させ、このアクリレートモノマーをモノマーフィルムとして基材上に凝縮させることにより形成される。接着を促進するため、アクリレートモノマーは150~400のアクリレート基に対する分子量比を有することが好ましい。このアクリレートは重合され、干渉色を与えるに十分な厚さを有するフィルムを形成する。このポリマーフィルムの両面には少なくとも一部反射性のコーティングが設けられる。コーティングの1つは実質的に完全に反射性であってもよい。

【0014】隣接する領域とは厚さの異なるフィルムの所定の領域を形成するためには多くの異なる方法を用いてよい。例えば、基材の表面の温度を異なる領域とは変化させることにより付着の効率を制御し、付着されるフィルムの厚さを制御する。フィルムは重合すると収縮し、異なる領域において重合度を変えることにより収縮を変化させ、厚さを変化させることができる。フィルムの重合は電子ビームもしくは紫外線照射により起これ、重合度はそのような照射への全暴露を制御することにより調節される。多色ストリップを形成するためには、隣接領域において厚さの異なるフィルムを付着させることができが簡易な方法である。

【0015】図1は薄フィルム反射性干渉フィルターの部分横断面を示している。これは明確にするためフィルターの種々の層の厚さを誇張した略図である。この反射性干渉フィルターは滑らかな表面を有するシート基材10の上に付着されている。この基材は通常ポリエチレン、ポリプロピレンもしくはクラフト紙のような材料の薄いシートである。基材材料のロールを真空装置内で連続的にコートできるような高速コーティングには薄可撓性基材が望ましい。コーティング速度を犠牲にすれば、薄フィルムは硬質基材上にコートしてもよい。

【0016】基材にはまず、ほとんど不透明でありかつ反射性である薄金属層11がコートされる。少なくとも75%の反射率が好ましい。この反射層には、アルミニウム、クロム、ニッケル、ニッケルクロム合金、ステンレススチール、銀等の容易に付着することのできる金属を用いてよい。銅のような固有の色を有する金属よりも本質的に無色である金属が好ましい。通常、この不透明の反射性金属層は200~2000オングストロームの厚さを有する。

【0017】反射層上には透明な誘電材料の薄層12が付着される。この誘電材料層の厚さ及びその屈折率はフィルターを通過する光の通過長さを決定し、従って反射される光の色を決定する。図1の左側に示されているように、誘電材料層の所定の領域は厚さt<sub>1</sub>で形成されており、これは図1の右側に示されている隣接領域の厚さt<sub>2</sub>とは異なっている。これらの厚さt<sub>1</sub>及びt<sub>2</sub>は共に約700~10,000Åであり、好ましくは約800~4000Åである。そのような厚さはフィルターからの干渉色を形成する範囲である。好ましい誘電材料は以下に示すような一体式アクリレートポリマーである。

【0018】干渉フィルターにおける次の層は半透過性であるに十分な薄さの金属の層13である。この金属層も、例えばアルミニウム、クロム、ニッケル、ニッケルクロム合金、ステンレススチール、もしくは銀のような薄フィルムとして付着されるいずれの金属であってもよい。クロムは制御された反射率で付着することができかつ腐食耐性を有するため特に好ましい。この半透過性（又は半反射性）層は少なくとも25%の透明度であり、

好ましくは約50%透明度でありかつ50%反射性である。この層の通常の厚さは約50~200 Åである。

【0019】2つの金属層は、真空蒸着もしくはスパッタリングのような通常の付着法により付着される。概して、反射性金属層を最初に付着させることによりその後のコーティング用の基材を調製することが望ましい。アルミニウムもしくは他の金属が前もってコートされたポリエステルフィルムは市販入射可能であり、これは好適な基材である。

【0020】透明な誘電材料で分離されて配置された2つの反射性金属を有する干渉フィルターを形成した後、付着された上層14によりこの薄フィルムは保護される。この上層は耐磨耗性を与える材料であり、このフィルター上にプリントするためのインクを受け入れることのできる表面を有していてもよい。これは従来のローラーコーティングもしくは蒸着により付着される有機もしくは無機材料のいずれであってもよい。好ましい材料は2 μm以上の厚さを有するアクリルである。

【0021】フィルターの誘電材料12を形成するアクリレート層は、好ましくは気化されたアクリレートモノマーの形態で付着される。このモノマーフィルムには紫外線もしくは電子線が照射され、これによりアクリレートは重合され、一体式フィルムを形成する。照射による重合は従来の方法であり、必要な電子束もしくは用いられる紫外線の波長及び全束は一般的に知られている。

【0022】モノマーの蒸発は、好ましくは米国特許第4,722,515号、4,696,719号、4,842,893号、4,954,371号、及び5,097,800号に記載されているようなフラッシュ蒸発装置で行われる。これらの特許は輻射によるアクリレートの重合も記載している。そのようなフラッシュ蒸発装置において、液体アクリレートモノマーが加熱されたチャンバーに1~50 μmの液滴として注入される。このチャンバーの高温はこの液滴を蒸発させ、モノマー蒸気を形成する。このモノマー蒸気はノズルを形成する長手方向のスロットを有する円筒形のチャンバーをみたし、このノズルを通ってモノマー蒸気は流れる。このノズルの後ろのチャンバーは直径約10cmのシリンドーであり、その長さはモノマーが凝縮する基材の幅に対応している。このチャンバーの壁は200~320 °Cの温度に保持されている。

【0023】2つのスタイルの蒸発器が適している。その1つにおいて、液滴を注入するためのオリフィス及びフラッシュ蒸発器はノズルシリンドーの一端に接続されている。他のスタイルにおいて、インジェクター及びフ\*

トリメチロールプロパンジアクリレート	98
ヘキサンジオールジアクリレート	113
βカルボキシエチルアクリレート	144
トリプロピレンジリコールジアクリレート	150
ポリエチレングリコールジアクリレート	151
トリプロピレンジリコールメチルエーテルモノアクリレート	260

\* ラッシュ蒸発器部位は、Tのようにノズルチャンバーの中央に接続されている。

【0024】誘電材料層の形成に用いられるアクリレート樹脂の群は150~600の範囲の分子量を有するモノマーである。好ましくは、このモノマーは200~300の範囲の分子量を有する。この分子量が低すぎると、このモノマーは揮発性が高すぎてモノマーフィルムを形成するために十分に凝縮しない。所定の基材上に凝縮しないモノマーは真空ポンプを汚染し、樹脂の重合に用いられる電子銃の操作を阻害する。分子量が高すぎると、このモノマーはモノマーの分解温度以下の安全な温度においてフラッシュ蒸発器内で容易に蒸発しない。

【0025】モノマーが重合すると、フィルムは収縮する。過剰の収縮は基材へのフィルムの接着を低下させる。以下に説明するように、ある程度の収縮は本発明の実施態様において好ましい。基材へのフィルムの接着もフィルムの厚さによってきまる。薄いフィルムは厚いフィルムよりも接着を損なうことなくより大きな収縮を許容する。約15~20%までの収縮は干渉フィルターの誘電材料層に用いられる薄フィルムにおいて許容することができる。

【0026】収縮を低くするため、架橋密度は比較的低くすべきである。ヘキサンジオールジアクリレート(HD A)及びトリメチロールプロパンジアクリレート(TMPT A)のような架橋密度の高いモノマーは金属への接着性が低い。架橋密度及び収縮を規定する方法は分子の大きさ及び分子あたりのアクリレート基の数を考慮することである。

【0027】好ましくは、アクリレートモノマーは150~400のアクリレート基に対する平均分子量を有する。換言すれば、アクリレートがモノアクリレートである場合、その分子量は150~400である(実際には、他の理由のため、モノアクリレートの分子量は200より大きいことが好ましい)。一方、ジアクリレートを用いる場合、その分子量は300~800である。以下に説明するように、異なる官能価及び分子量を有するアクリレートのブレンドも用いてよい。この場合、アクリレート基に対する平均分子量比は150~400の範囲内であるべきである。この範囲の値は、良好な接着が得られる、硬化した際のアクリレート層の十分低い収縮を与える。アクリレート基に対する分子量比が高すぎると、収縮が大きすぎて金属層に対する接着が弱くなる。

【0028】この比の例を以下に示す。

トリプロピレンジコールジアクリレートとトリプロピレンジコールメチルエーテルモノアクリレートの50/50ブレンドは205の平均比を有する。より分子量の高い材料を $\beta$ カルボキシエチルアクリレート(BCEA)と混合して適当な分子量の材料を提供してもよい。

【0029】好適なアクリレートは適当な範囲の分子量を有するのみならず、接着を阻害しない「化学性」を有している。通常、極性の高いアクリレートは極性の低いモノマーよりも接着性は高い。長い炭化水素鎖は接着を阻害するであろう。例えば、ラウリルアクリレートは基材から離れて配置されると考えられる長い鎖を有しており、重合を阻害し、ほとんどの基材に対する接着を比較的低いものにする。

【0030】フラッシュ蒸発に用いられる通常のモノマーは、重合を促進するために適当な量のジアクリレート及び/又はトリアクリレートを含む。所望の蒸発及び凝縮特性並びに接着を得るために、及び重合の間の付着したフィルムの収縮を制御するために、アクリレートのブレンドを用いてもよい。

【0031】好適なモノマーはモノマーの熱分解温度以下でありかつ蒸発温度において数秒未満で重合が起こる温度以下の温度で真空チャンバー内でフラッシュ蒸発できるものである。フラッシュ蒸発装置内でのモノマーの平均時間は通常1秒未満である。熱分解もしくは重合は、蒸発装置の汚染を最小にするために避けられるべきである。選ばれるモノマーは紫外線もしくは電子線に暴露された際に容易に架橋できるものであるべきである。

【0032】モノマー組成物はモノアクリレートとジアクリレートの混合物を含んでいてもよい。トリアクリレートは反応する傾向にあり、蒸発温度において重合するかもしれないが、ブレンドとしては有効であろう。多色干渉フィルターの製造に用いられる方法によっては、収縮性の高いもしくは低いフィルムが望ましいであろう。概して、分子量のより高い材料を用いることにより収縮は低下する。所望の収縮を得るために収縮特性の異なるモノマーのブレンドを用いてもよい。通常、金属フィルムに対する接着を良好にするためには収縮の低いものが望ましい。

【0033】好ましくは、アクリレートモノマーの分子量は200~300の範囲内である。この分子量が約200未満であると、このモノマーは容易に蒸発するが基材を冷却することなく基材上に定量的に凝縮しない。この分子量が約300より大きいと、このモノマーは蒸発しにくくなりより高い蒸発温度が必要になる。

【0034】組成物中には約5種のモノアクリレート、10種のジアクリレート、10~15種のトリアクリレート及び2もしくは3種のテトラアクリレートを含んでいてもよい。特に良好なアクリレートは約260の分子量を有するトリプロピレンジコールメチルエーテルモノアクリレートとTRPGDAとのブレンドである(Henkel 8061とし

て入手可能)。

【0035】用いてよいアクリレートの例は、モノアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート(M.W. 192)、イソボルニルアクリレート(M.W. 208)及びラウリルアクリレート(M.W. 240)、ジアクリレートジセチレンジコールジアクリレート(M.W. 214)、ネオペンチルグリコールジアクリレート(M.W. 212)及びポリエチレンジコールジアクリレート(PEGDA)(M.W. 151)もしくはテトラエチレンジコールジアクリレート(M.W. 302)、トリクリレートトリメチロールプロパントリアクリレート(M.W. 296)及びペンタエリトリートリトリアクリレート(M.W. 298)、モノメタクリレートイソボルニルメタクリレート(M.W. 222)及び2-フェノキシエチルアクリレート(M.W. 206)、ジメタクリレートトリエチレンジコールジメタクリレート(M.W. 286)及び1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート(M.W. 254)を含む。

【0036】上記のように、フラッシュ蒸発器用のノズルは通常蒸発器チャンバーに沿って長手方向に伸びるスロットを具備している。通常の蒸発器においてノズルスロットは0.75~1mmの範囲の幅を有している。モノマーが凝縮される基材の表面上を、約2~4mmの距離でノズルが移動する。基材上をノズルが移動する速度は150~300m/minである。

【0037】図2は、本発明により構成された干渉フィルターの他の実施態様の部分断面図である。この実施態様において、ポリエステルフィルムのような仮の基材16が存在し、この基材上にはワックスもしくはシリコーンのような薄い剥離層17が存在している。上層18は、アクリレートモノマーのフラッシュ蒸発のような方法により剥離層上に付着されている。このアクリレートモノマーは輻射により重合される。

【0038】ついでこの上層上に半反射性金属層19が付着される。その後、重合されたアクリレートの透明な誘電材料層21が上記のようにして形成される。好ましくは、誘電材料層の所定の領域は第一の厚さ $t_1$ を有し、隣接する領域は異なる厚さ $t_2$ を有する。誘電材料上には不透明な反射性金属層22が付着される。反射性金属層22、誘電材料層21及び半反射性金属層19は干渉フィルターを形成する。永久基材材料23が不透明な金属層上に付着される。最後に、感圧性接着剤の層24が永久基材上に設けられる。

【0039】この干渉フィルターの実施態様は、真空系において従来取り扱われなかつた基材に又は大きな基材の小さな領域に適用するため、例えば限られた領域にマークするために有効である。この干渉フィルターを用いる場合、感圧性接着剤が所望の基材に塗布され、仮の基材16は剥がされる。これにより上層18が暴露され、ついで干渉フィルターは図1に示すようなものとなる。

【0040】この層の一部は顔料を形成するために感圧

性接着剤を用いずに用いてもよい。そのような実施態様において、上層材料と同様のアクリレートの薄い保護層を剥離層上に付着させ、重合させててもよい。次いで金属層が保護層上に付着され、重合したアクリレートの透明な層が形成される。アクリレート上に第二の金属層が付着され、アクリレートの最後の保護層が金属層に加えられる。金属層の少なくとも1つは半反射性であり、両方とも半反射性であってもよい。アクリレート、金属、アクリレート、金属及びアクリレートのこのサンドイッチは保護された干渉フィルターを形成する。このサンドイッチは剥離層から剥がして破壊し、着色された顔料フレークを形成することもできる。

【0041】図3はいずれかの面から見た干渉フィルターの他の実施態様を示している。ポリエステルフィルムのような基材26には半反射性である金属の十分薄い層27がコートされている。所定の領域に厚さ $t_1$ を有しかつ隣接する領域に異なる厚さ $t_2$ を有する誘電材料層28が半反射性金属層上に形成されている。第二の半反射性金属層29が誘電材料層上に付着され、これは重合されたアクリレートの被覆上層31により保護されている。2つの半反射性層27及び29は、好ましくは各々入射光を約50%反射しかつ約50%透過する。半反射性層及び挟まれた誘電材料層は、シートのいずれかの面から多色外観を示す干渉フィルターを形成する。

【0042】多色干渉フィルターのこれらの実施態様においては可撓性基材材料が好ましい。それは、そのような材料のシートには上記の多くの層を容易にコートできるからである。好適な基材のコーティング装置を図4に示す。このコーティング装置はすべて従来の真空チャンバー36内に配置されている。片面にアルミニウムの反射性の層がコートされているポリエステルシートのロールを供給リール38に設置する。シート39は回転可能なドラム37のまわりを包み、取り込みリール41に送られる。供給リールからドラム及び取り込みリールへ供給材料を誘導するために必要に応じてアイドラー42が用いられる。

【0043】第一のコーティング場においてドラムに近接して上記のラッッシュ蒸発器43が配置されている。このラッッシュ蒸発器は、基材がドラムのまわりを回る際にこの基材シートの上にアクリレートモノマーの層もしくはフィルムを付着させる。アクリレートモノマーがコートされた後、基材シートは照射場を通過し、そこでアクリレートには電子銃もしくは紫外線源のような照射源44から照射される。ドラムの回転と同調させて輻射源とドラムの間の隙間を通して移動させるための移動性マスク46をローラー上に配置してもよい。この輻射によりアクリレートポリマーが重合される。

【0044】次いでこのシートは蒸着場47を通り、そこで真空蒸着もしくはスパッタリングにより金属の半反射性コーティングが被覆される。これにより干渉フィルタ

ーが完成される。次いでこのシートは他のラッッシュ蒸発器48を通り、そこでアクリレートモノマーの他の層が付着され、上層を形成する。このモノマーの層はドラムに隣接する紫外線もしくは電子ビーム源49から照射されることにより硬化される。

【0045】干渉フィルターの異なる領域に異なる厚さの誘電材料を形成するには多くの方法がある。その1つは誘電材料層の異なる領域に異なる量のモノマーを凝縮させ異なる厚さを直接形成することである。これには多くの方法が適している。これとは別に、すべての領域に均一な厚さのモノマーを付着させ、次いでフィルムの厚さを異なる領域において異なる程度に収縮させてもよい。蒸気のように、アクリレートモノマーは重合する際に収縮する。フィルムの重合度を制御することにより、誘電材料層の厚さを制御してもよい。これを行うにも多くの方法がある。

【0046】図5は基材の異なる部位に異なる厚さのアクリレートモノマーを付着させるための装置を示している。この実施態様において、ラッッシュ蒸発器チャンバー52の長さに沿ってノズルを形成する細長いスロット51がある。ノズルの長さにそって均一な幅を有するかわりに、狭い部位53と幅の広い部位54がある。明らかなように、狭い部位よりも、ノズルのこの幅の広い部位54を通ってより多くのアクリレートが蒸発する。その結果、基材がノズルを通過すると（ノズルの長さに垂直に）、アクリレートモノマーの厚いストリップと薄いストリップが交互に付着する。得られる誘電材料層の厚さが異なるため、淡緑色とピンク色のような色が交互に存在するストリップが得られる。

【0047】幅の広い領域と狭い領域が交互に存在するそのようなノズルはシートが移動する際に静止して保たれ、平行なストリップを形成する。これとは別に、そのようなノズルはシートが移動する際に長手方向に移動してもよく、これにより干渉フィルターにジグザグのパターンが形成される。

【0048】モノマーの均一な厚さの重合度を変化させることにより、干渉フィルターの異なる領域において厚さを変化させるために同様の方法を用いてもよい。その類似性は、紫外線ランプもしくは電子銃のような輻射源56を示す図11を参照すると明らかである。輻射源と重合されるモノマーフィルム（図11には示されていない）を有する基材との間にマスク57が挿入されている。このマスクにおける幅の広い領域と狭い領域が交互に存在するスロット58は通過する輻射の量を変化させる。モノマーに達する輻射の量が多い部位は、その輻射の量が少ない隣接領域よりも重合度が大きい。重合する際のモノマーの固有の収縮のため、全照射エネルギーの多い領域はそのエネルギーの少ない領域よりも薄くなる。こうして干渉フィルターにおいて異なる色を有するストリップが得られる。

【0049】適当な配列で異なる幅のノズル及び異なる幅の輻射源を組み合わせることにより、干渉フィルターから3もしくは4つの異なる色のストリップが得られる。さらに、付着もしくは重合用のマスク内のスロットにはさらに色の変化を与えるために3以上の幅の変化を設けてもよい。

【0050】多色干渉フィルターから着色されたストリップを得ることはある目的に対しては十分ではないかもしない。図5及び図12に示す可動ベルトマスク46は種々の多色パターンの形成に用いてもよい。図12に示すように、可動マスクは星印の開口部61及び長方形の窓62を有している。単なる例として、この星形の開口部は不透明なベルト中の半透明の領域である。

【0051】そのようなマスクはコーティング装置及びドラムの回転と同調して移動する。マスクの後ろの紫外線41は長方形の領域を通して完全な照射を与え、星印の領域を通して一部照射を与える。そのようなマスクを用いる場合、すべてのモノマーが少なくとも最小レベルの照射を受けるように紫外線ランプに統いて他の輻射源（図示してはいない）を用いることが望ましい。

【0052】そのような実施態様において、誘電材料層が3つの異なる厚さを有するであろうことは明らかである。他の輻射源により照射された領域のほとんどは重合度が限られており、従って比較的厚い。開放窓62を通して完全に照射すると、完全に重合された誘電材料フィルター上に長方形の領域を形成し、最小の厚さまで収縮させる。星印の開口部61を通した中間レベルの照射は中間の重合度及び中間の厚さを与える。得られる干渉フィルターは3つの異なる色を有している。

【0053】不透過性ベルト中に完全に開放した窓を有する同様のタイプのマスクをフラッシュ蒸発器と回転するドラムの間で移動させてよい。星印及び長方形の開口部に向かい合っている領域はモノマーの層がコートされる。他のフラッシュ蒸発器は基材上にモノマーの均一な層を付着させる。得られる異なる厚さの付着されたモノマーは重合され、異なる領域において異なる厚さを有する一体式アクリレートフィルムを形成し、2つの多色パターンを形成する。

【0054】基材上のアクリレートモノマーの厚さを変える他の方法は、凝縮の効率を制御することである。モノマーの凝縮の効率はモノマーが衝突する基材の温度によってきまる。温度の影響は特定のモノマーによってきまる。温度に対する効率の例を図6に示す。0°Cに近いような低温では本質的に効率は100%であり、すべてのモノマーが凝縮する。25°Cのようないくらか高い温度ではほとんどのモノマーは基材上には凝縮しない。ある温度範囲では凝縮の効率は、比較的小さな温度変化に敏感である。

【0055】凝縮の効率に対するこの温度の効果は、干渉フィルターの異なる領域における異なる厚さを有する

モノマーによりフィルムを製造するために利用される凝縮効率の高い低温基材は比較的厚い誘電材料層を形成し、一方凝縮効率の低い、いくらか温度の高い領域は比較的薄い層を形成する。基材の温度を変えるために多くの方法を用いてよい。

【0056】1つの方法は、誘電フィルムとなるアクリレートモノマーを与えるフラッシュ蒸発器の直前に図12に示すような可動マスクを用いることである。マスクの後ろの赤外線ランプは基材を照射し、そこで基材は赤外線を吸収し、加熱される。温度が高いほど凝縮効率は低く、従って隣接する温度の低い領域よりもモノマーが薄くなる。

【0057】凝縮の効率は周囲温度付近では急激に変化しかつフラッシュ蒸発及び輻射は基材の温度を高める傾向にあるため、基材のロールをコーティング装置内の供給リールに取り付けるまで冷蔵しておくことが望ましい。また、回転するドラムを、例えば冷却水で冷却し、基材を低温に保つことが望ましい。

【0058】図7は、コーティング装置を通じて移動する薄いシート基材（図示せず）を支える冷却されたドラム63の表面の一部を示している。このドラムの表面には多くの紙の星64が糊付けられている。コーティングの間にドラムの周囲を包む基材はこの星の間でドラムと熱的に接触されている。この紙の星は基材とドラムの表面の間に存在し、基材は冷却ドラムから断熱されているため基材の温度はより高い。この断熱及び異なる熱パターンの結果、星に隣接するモノマーの比較的薄い層と他の比較的厚い層が基材上に形成される。これにより多色干渉フィルターが得られる。

【0059】図8は、紙の星を水冷したドラムの表面に糊付けした実験において達成される効果を示している。この星の領域において、干渉フィルターは赤もしくはマゼンタ色の斑点を有する金色を形成する。もちろんこの色は干渉パターンを観察する角度によって異なる。この色はほぼ垂直の入射において観察したものである。約45°で観察すると、星の色は青緑色に見える。星の周囲は青もしくは青緑色であるハロ66である。このハロの周囲は金色のバンド67であり、このバンドの中央は赤味かかっている。ドラムと熱接触された干渉フィルターの他の領域は青もしくは紫色である。星の色と似ている色を有するバンドは誘電材料層の厚さの半波長変化によるものであると考えられる。

【0060】図9はシート基材の温度を制御する他の方法を示している。図9は水冷したドラムの表面68の一部を示している。この表面は浅いくぼみ69のパターンで覆われている。薄いシートがドラムの周囲を囲ったら、表面68と熱接触するが、くぼみに面するドラム表面とは間隔をおいて離れている。コーティング装置における真空は優れた断熱性を有するが、くぼみの上の領域は本質的に冷却されておらず、一方ドラムの表面と接触している

領域は冷却されている。得られる温度パターンは基材上のモノマーの凝縮の効率を変化させ、干渉フィルターにおける誘電材料層の厚さを変化させる。

【0061】くぼみについてとても簡単な菱形のパターンを示したが、ドラムの表面に所望のくぼみのパターンを設けてもよい。そのようなドラムは、モノマーの重合度に差がある、すなわち収縮度に差がある実施態様においても有効である。モノマーを電子ビームで重合させる場合、ドラムの表面68と接触している基材の領域は接地されており、一方くぼみ69と面している領域は接地されておらず、静電荷を生じ、電子ビームを寄せつけない。モノマーに対する全照射の差は誘電材料層における重合度の違いとなる。得られる収縮の差は多色像を形成する。

【0062】電子銃において、特に移動するシートに沿って色のストリップを形成するために異なる方法で電気接地を用いてよい。電子ビームは電子源と加速スクリーンの間の電位差により加速される。スクリーンの接地の効力を変化させることにより、電子ビームは異なる領域において異なる全束を有し、異なる重合度を与える。

【0063】電子銃は、多色の所望の像を形成するためのモノマーフィルム上に描くために狭い回転ビームを有していてもよい。特に望ましい方法は、基材の進行方向と垂直に基材と交差する電子銃を用いることである。電子ビームの強度は種々の重合度を与えるスキャンの時間によって異なる。そのような方法はラスタースキャンによりテレビの画像を形成する方法と同じであり、複雑な多色パターンが干渉フィルターに得られる。

【0064】図10はアクリレートモノマーのフラッシュ蒸発の前に薄い基材シート上に熱により印影を形成する他の方法を示している。このコーティング装置において、冷却された基材のロールは真空系73内の供給リール72に設置される。基材は多くのコーティング及び硬化場を通ってこの装置を通過し、取り込みリール74に巻かれる。

【0065】基材71はまず蒸着場76を通過し、そこで干渉フィルターを形成するための1つの金属層が真空蒸着もしくはスパッタリングにより付着される。次いでこの薄フィルムは熱捺印場を通過し、そこでアクリレートモノマーを受け取る表面が裏打ちロール77と熱捺印ロール78の間を通過する。熱捺印ロールは基材の表面を固定する比較的低導電性のゴムの浮き上がった領域を有している。この浮き上がった領域のゴムは加熱されたロール79と接触している。この加熱されたロールは捺印ロール上の浮き上がった領域の温度を高め、得られる熱パターンが基材上にプリントされる。これとは別に、基材上に異なる温度パターンを形成するため、捺印ローラー78それ自身を加熱もしくは冷却してもよい。

【0066】真空中で一時的に熱パターンを保持している基材は、次いでフラッシュ蒸発場80を通過し、そこで

基材上にアクリレートモノマーが凝縮する。上記のように、温度の差は基材上に付着されるモノマーの厚さを変える。次いでこの基材は輻射場81を通過し、そこで紫外線もしくは電子ビームがモノマーを重合させる。次いでこのフィルムは最終蒸着場に送られ、そこで第二の金属層が付着される。他の保護層等を設けるために他の場を含めてもよい。

【0067】

【実施例】図13に示すように、スロットが本質的にブロック形である断続領域85を有する長手方向のスロットを通してアクリレートモノマーを蒸発させることにより多色干渉フィルターを製造する。そのようなノズルは2つの色を有するコーティングを形成する。例えば、1つの実験において、スロットの開放領域84に向かい合っているコーティングは金色であり、ブロックされた領域85に向かい合って幅約7mmの青いラインが存在する。ブロックされたスロットに向かい合った誘電材料層は、青いストリップに隣接する金色の領域よりもかなり薄い。

【0068】他の実験において、コーティングドラムの温度は付着の間に急激に変化される。ドラム温度は約20°Cから約0°Cに急激に低下される。ドラムと接しているポリエステルフィルムはドラムの温度変化を反映している温度変化を受ける。ドラムが冷却されると、得られる干渉フィルターからの色は紫から青、黄色に変化する。

【0069】水冷したドラム上に紙の星を通過させることにより形成される色パターンを図8に示す。この実験において、紙の星は厚さ75もしくは150ミクロンであり、幅は約9.5mmである。

【0070】アクリレートの重合の際の収縮の差による厚さの変化は電子銃からの電子束を変えることにより示される。これは電子が通過する加速スクリーンの接地条件を変えることにより行われる。より接地されている領域にはより多くの電子束が通過する。従って、重い及び軽い束のレーンを変えた電子のカーテンが存在している。

【0071】高い及び低い束のゾーンを変えるため、アクリレートの重合度が変化する。この例において、ポリエステルフィルム基材は幅50cmであった。1つの実験において、3つのピンクのストライプが3つの明るい緑色のストリップに挟まれた。同様に、青色と金色のストリップが異なる厚さの誘電材料層に形成された。電子銃スクリーンの接地部の数を3倍にすることにより、電子密度の異なるストリップの数が形成される多くの狭い色のストリップの3倍及び2倍となった。

【0072】図14は本発明の原理により構成される干渉フィルターの他の実施態様を示している。この実施態様において、屈折率が高くかつ反射率の低い材料を交互に存在する多くの透明層を有することにより色が得られる。層の間の屈折率の変化による干渉効果は反射性もくは透明な物体用に色を与える。

【0073】そのような物体は、特定の用途に対し必要により透明もしくは不透明である基材90を含む。アクリレートの多くの層が付着される基材は硬質であっても可撓性のシート基材であってもよい。所望により、反射率をさらに高めるために基材上に金属層(図示せず)を設けてもよい。屈折率の低い材料91と屈折率の高い材料92を交互に有する多くの層を基材上に付着させる。上記のように、異なる色を与えるために物体の異なる領域において屈折率の高い材料と低い材料の厚さを変化させてよく、いずれの場合も1ミクロンよりも薄い。

【0074】多くの層を付着させるために用いられるアクリレートはその屈折率及び適合性について選ばれる。概して、フッ素化アクリレートは屈折率が低い傾向にあり、低屈折率領域に適している。屈折率の高い材料の例はビスフェノールAジアクリレートを含む。アクリレートモノマーは150～400の範囲内のアクリレート基に対する分子量比を有することが好ましい。色が十分である場合には2相ほどで十分である。

【0075】多色干渉フィルターを形成するための多くの方法を示したが他の態様も容易に実施できることが明らかであろう。所望の色パターンを与えるために他の方法を用いてアクリレート誘電材料の不均一な層を付着させてもよい。同様に、重合度を制御することによりモノマーの凝縮されたフィルムの収縮を制御するために他の方法を用いてもよい。本発明は本発明の範囲内において、上記以外の他の方法で実施してもよいことが明らかであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により構成された反射性多色干渉フィルターの部分横断面図である。

【図2】他の基材へ移すための接着剤を有する多色干渉フィルターの横断面図である。

【図3】透過性多色干渉フィルターの横断面図である。

【図4】多色干渉フィルターを形成するためのコーティング装置の略図である。

【図5】蒸発ノズルの略図である。

【図6】温度に対する凝縮効率を示すグラフである。

【図7】温度特性の異なるドラムの面の略図である。

【図8】図7に示すドラムより得られる色パターンである。

【図9】くぼみの領域を有するドラムの面の略図である。

【図10】他のコーティング装置の略図である。

【図11】アクリレートフィルムを重合するための電子銃もしくは他の輻射源用のマスクの略図である。

【図12】輻射源用の可動マスクの略図である。

【図13】他の蒸発ノズルを示す略図である。

【図14】本発明により構成される干渉フィルターの他の態様を示す略図である。

#### 【符号の説明】

10…基材

11…薄金属層

12…誘電材料層

13…金属層

14…上層

16…一時的基材

10 17…剥離層

18…上層

19…半反射性金属層

21…誘電材料層

22…金属層

23…永久基材

24…感圧性接着剤層

26…基材

27…金属層

28…誘電材料層

20 29…金属層

31…上層

36…真空チャンバー

37…回転ドラム

38…供給ピール

39…シート

41…取り込みピール

42…アイドラー

43…フラッシュ蒸発器

44…照射源

30 46…可動マスク

47…蒸着場

48…フラッシュ蒸発器

49…照射源

51…スロット

52…フラッシュ蒸発チャンバー

63…ドラム

71…基材

72…供給リール

73…真空系

40 74…取り込みリール

76…蒸着場

77…裏ロール

78…熱捺印ロール

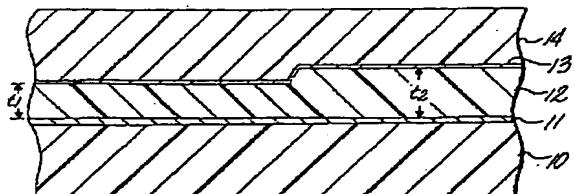
79…加熱ロール

80…フラッシュ蒸発場

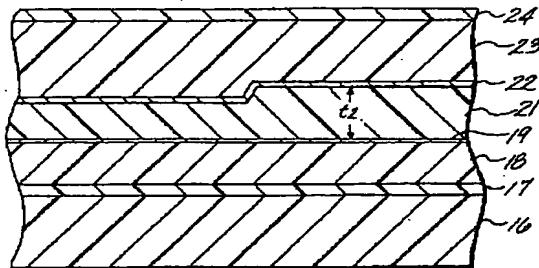
81…輻射源

82…蒸着場

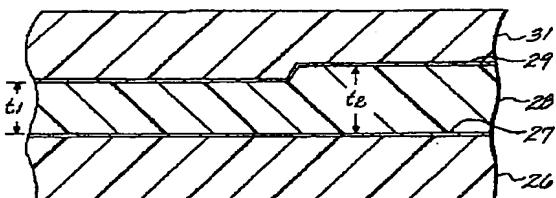
【図1】



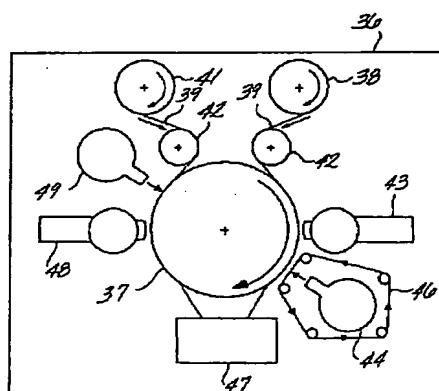
【図2】



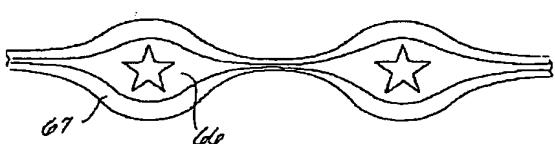
【図3】



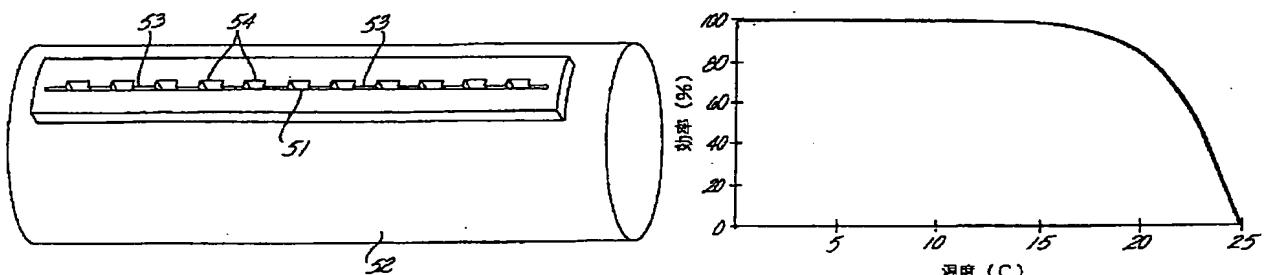
【図4】



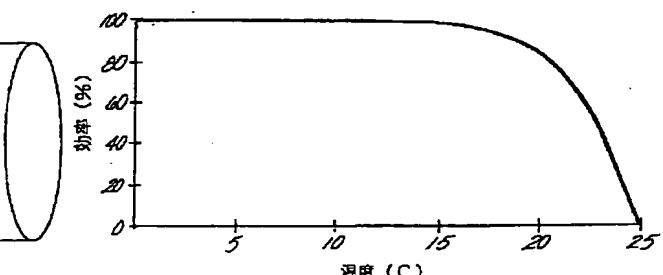
【図8】



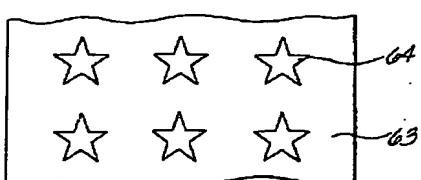
【図5】



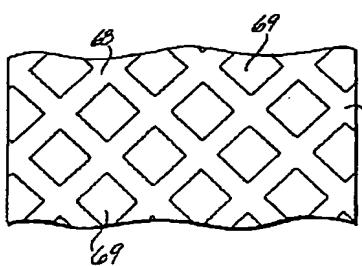
【図6】



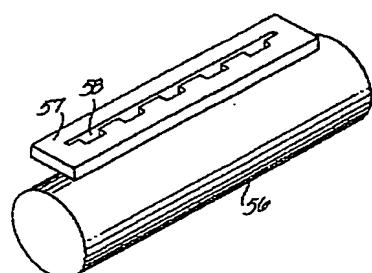
【図7】



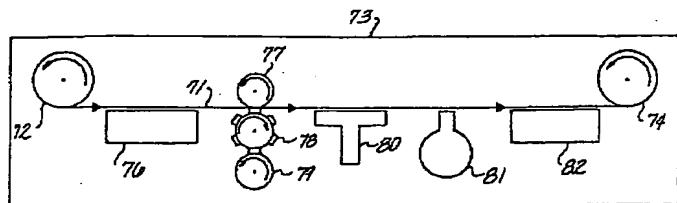
【図9】



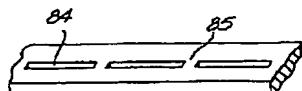
【図11】



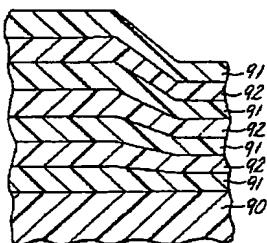
【図10】



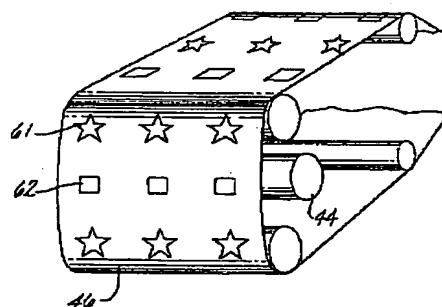
【図13】



【図14】



【図12】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

B 32 B 27/00  
27/16  
27/30  
G 02 B 5/20  
5/28  
// B 32 B 15/08

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

B 32 B 27/00  
27/16  
27/30  
G 02 B 5/20  
5/28  
B 32 B 15/08

N  
101  
A  
102Z

(72)発明者 エリック ドーソン

アメリカ合衆国, アリゾナ 85737, タク  
ソン, ノース オラクル 8851, アパート  
メント 207

(72)発明者 ダニエル クライン

アメリカ合衆国, アリゾナ 85737, タク  
ソン, ノース オラクル 8851, アパート  
メント 413

(72)発明者 マーク ラングロワ

アメリカ合衆国, アリゾナ 85715, タク  
ソン, ウエスト カミーノ デ カリーロ  
4420

## 【外国語明細書】

## 1. Title of Invention

## MULTICOLOR INTERFERENCE COATING

## 2. Detailed Description of Invention

Background

This invention relates to formation of a multicolor interference coating for a transparent or opaque substrate. The coating material is an acrylate polymer and different colors are obtained by having different thicknesses of transparent coating in adjacent areas.

Interest has developed in recent years in the protection of currency and other documents from counterfeiting by use of interference filters. The color variations available from interference filters cannot be duplicated by copying machines. The specialized equipment needed for producing the interference filters is not readily available to counterfeiters. Thus, it has been proposed to mark Canadian currency with multicolored interference filter patterns to inhibit counterfeiting. See, for example, "Optical Interference Coatings for Inhibiting Counterfeiting" by J. A. Dobrowolski, et al., *Optica Acta*, 1973, 20, No. 12, pp. 925-937 and U.S. Patent No. 5,009,486 by Dobrowolski, et al.

Interference filters have been known for decades, as seen, for example, in U.S. Patent No. 2,590,906 by Tripp. A typical interference filter has a largely reflective metal film on a smooth substrate. The reflective film is overlain by a thin layer of transparent dielectric material. The filter is completed by a semi-reflective metal layer over the dielectric. A transparent protective

coating may be applied over the reflective coating, but does not form part of the interference filter itself.

When an incident light beam encounters the front semi-reflective coating of the interference filter, one fraction of the light is reflected and the other fraction passes through the semi-reflective layer into the dielectric. The transmitted portion of the beam is then reflected by the back reflective layer and retransmitted through the dielectric. A fraction of the reflected wave passes through the semi-reflective front layer where it may constructively or destructively interfere with the reflected light.

The thickness of the dielectric material is a small multiple of a quarter wavelength of light for constructive interference (allowing for the index of refraction of the dielectric material). Thus, when light is reflected from the interference filter, light with the appropriate wavelength has the reflected and transmitted beams in phase for constructive interference. Light of other colors has at least partial destructive interference. Thus, when a reflective interference filter is observed in white light, it reflects a strong characteristic color.

The interference filter has a desirable characteristic as an anti-counterfeiting measure. The color reflected from the filter depends on the path length of light passing through the dielectric material. When the filter is observed with light at normal incidence, a certain color, for example blue, is seen. When the angle of incidence and reflection from the interference filter is more acute, the total path length through the dielectric material is longer than for normal incidence. Thus, when the interference filter is observed at an angle nearer grazing incidence, a longer wavelength color, for example purple, is observed. Such a characteristic change of color, depending on the angle of viewing the interference filter, cannot be reproduced by copying machines.

A similar effect for transmission of a light can be obtained when the interference filter has a thin dielectric sandwiched between two partially reflective layers. One type of interference filter is sometimes referred to as a quarter-wave plate because of its characteristic thickness of 1/4 wavelength.

To make it even more difficult for counterfeiters, it has been proposed to use interference filter layers having different thicknesses in different areas. Since the color of light reflected from an interference filter is a function of the thickness of the dielectric material, one can thereby achieve a multicolor effect by having different areas of the filter with different thicknesses.

The Dobrowolski concept is to produce an interference filter using an inorganic optical coating material, such as those listed in U.S. Patent No. 5,009,486. A layer of such material is deposited with a certain thickness. A mask is superimposed and a second layer of that material is deposited over a portion of the first layer. Collectively, these two layers define areas of differing thicknesses and hence, different interference colors.

Such a technique is costly. The metal and dielectric layers are typically deposited on a thin film polyester substrate by a sputtering technique at a rate of about 3 to 10 meters per minute movement of the film past the deposition stations. Much faster deposition is desirable. Furthermore, two separate deposition steps with intervening masking of the surface must be performed to provide the two layers of dielectric which collectively provide a color difference.

It would be desirable to enhance the rate of formation of an interference filter by at least an order of magnitude as compared with the inorganic dielectric materials previously used. It is also highly desirable to provide varying thickness of the dielectric material in the interference filter in a single deposition step for forming a monolithic layer of differing thickness. It is

also desirable to deposit the interference filter material in predetermined patterns of differing color.

Brief Summary of the Invention

There is, therefore, provided in practice of this invention according to a presently preferred embodiment, a multicolor interference filter having a monolithic acrylate polymer film deposited on a substrate with sufficient thickness to produce interference color. A predetermined area of the acrylate film has a thickness different from a second area of the film adjacent to the predetermined area. Thus, the predetermined area has a different color from the adjacent area.

An interference color coating is made by evaporating an acrylate monomer having a molecular weight in the range of from 150 to 600 and condensing the acrylate monomer on a substrate as a monomer film. To promote adhesion, it is preferred that the acrylate monomer have a molecular weight to acrylate group ratio in the range of from 150 to 400. The acrylate is polymerized for forming a film having a thickness sufficient for producing an interference color. At least partially reflective coatings are provided on both faces of the polymer film. One of the coatings may be substantially completely reflective.

A number of different techniques may be used for forming a predetermined area of the film with a different thickness than the adjacent area. For example, controlling the temperature of the substrate to be different in different areas controls the efficiency of deposition and, hence, thickness of the deposited film. The film shrinks as it polymerizes and one may vary the degree of polymerization in different areas to achieve different shrinkage and, hence, thickness. Polymerization of the film may be induced by electron beam or ultraviolet radiation and the degree of polymerization is controlled by the total exposure to such radiation. Simply

depositing the film with different thicknesses in adjacent areas is convenient for forming multicolored stripes, for example.

### 3. Brief Description of Drawings

These and other features and advantages of the present invention will be appreciated as the same becomes better understood by reference to the following detailed description when considered in connection with the accompanying drawings, wherein:

FIG. 1 is a fragmentary transverse schematic cross-section of a reflective multicolor interference filter constructed according to principles of this invention;

FIG. 2 is a transverse cross-section of a multicolor interference filter with adhesive for transfer to another substrate;

FIG. 3 is a transverse cross-section of a transmission multicolor interference filter;

FIG. 4 is a schematic illustration of coating apparatus for forming a multicolor interference filter;

FIG. 5 is a schematic illustration of an evaporation nozzle;

FIG. 6 is a graph illustrating condensation efficiency as a function of temperature;

FIG. 7 is a fragmentary view of the face of a drum with varying thermal properties;

FIG. 8 illustrates a color pattern obtained from a drum as illustrated in FIG. 7;

FIG. 9 is a fragmentary view of the face of a drum with recessed areas;

FIG. 10 is a schematic illustration of additional coating apparatus;

FIG. 11 illustrates a mask for an electron gun or other radiation source for polymerizing an acrylate film;

FIG. 12 illustrates a fragment of a moveable mask for a radiation source;

FIG. 13 illustrates another variety of evaporation nozzle; and

FIG. 14 illustrates another embodiment of interference filter constructed according to principles of this invention.

#### Description

FIG. 1 illustrates in fragmentary transverse cross-section a thin film reflective interference filter. It will become apparent that this is a schematic illustration where the thicknesses of the various layers of the filter are exaggerated for clarity of illustration.

The reflective interference filter is deposited on a sheet substrate 10 having a smooth surface. The substrate is typically a thin sheet of material such as polyester, polypropylene or kraft paper. Thin flexible substrates are desirable for high speed coating where a roll of the substrate material can be continuously coated in a vacuum apparatus. Clearly, with a sacrifice in coating speed, thin films may be coated onto rigid substrates.

The substrate is first coated with a thin metal layer 11 which is largely opaque and reflective. At least 75% reflectivity is preferable. Any easily deposited metal may be used for the reflective layer such as aluminum, chromium, nickel, nickel-chromium alloy, stainless steel, silver, or the like. Essentially colorless metals are preferred over metals having inherent color such as copper. Typically, the opaque reflective metal layer has a thickness in the range of from 200 to 2000 Angstroms.

A thin layer 12 of transparent dielectric material is deposited on the reflective layer. The thickness of the dielectric layer and its index of refraction determine the path length of light through the filter and hence, the color of light reflected. As can be seen at the left side of FIG. 1, a predetermined area of the dielectric layer is formed with a thickness  $t_2$  which is different from the thickness  $t_1$  of an adjacent area illustrated at the right

in FIG. 1. Both of these thicknesses,  $t_1$  and  $t_2$ , are in a range from about 700 to 10,000 Å and preferably in a range of from about 800 to 4000 Å. Such thicknesses are in a range for producing an interference color from the filter. The preferred dielectric material is a monolithic acrylate polymer as described hereinafter.

The next layer in the interference filter is a layer 13 of metal thin enough to be semi-transparent. Again, the metal layer may be any metal which is conveniently deposited as a thin film such as, for example, aluminum, chromium, nickel, nickel-chromium alloy, stainless steel, or silver. Chromium is a particularly preferred material since it can be deposited readily with a controlled reflectivity and is resistant to corrosion. The semi-transparent (or semi-reflective) layer is at least 25% transparent and is preferably about 50% transparent and 50% reflective. Typical thickness of the layer is about 50 to 200 Å.

The two metal layers may be deposited by any conventional deposition technique such as vacuum metalizing, or sputtering. Generally speaking, it is desirable to prepare the substrate for subsequent coatings by first depositing the reflective metal layer. Polyester film pre-coated with aluminum or other metal is commercially available and forms a suitable substrate.

After forming the interference filter with the two reflective metal layers spaced apart by a transparent dielectric, the thin films may be protected by a deposited superstrate 14. The superstrate is a material that provides abrasion resistance and may have a surface that is susceptible to receipt of inks for printing over the filter. It can be either an organic or inorganic material deposited by conventional roller coating or vapor deposition. A preferred material is an acrylic with a thickness of 2 micrometers or more.

The acrylate layer forming the dielectric material 12 of the filter is preferably deposited in the form of

vaporized acrylate monomer. The monomer film is irradiated with ultraviolet or an electron beam to cause polymerization of the acrylate to form a monolithic film. Polymerization by irradiation is a conventional practice and the electron flux required or wavelength and total flux of ultraviolet used are commonly known.

Evaporation of the monomer is preferably from flash evaporation apparatus as described in U.S. Patents Nos. 4,722,515, 4,696,719, 4,842,893, 4,954,371 and 5,097,800. These patents also describe polymerization of acrylate by radiation. In such flash evaporation apparatus, liquid acrylate monomer is injected into a heated chamber as 1 to 50 micrometer droplets. The elevated temperature of the chamber vaporizes the droplets to produce a monomer vapor. The monomer vapor fills a generally cylindrical chamber with a longitudinal slot forming a nozzle through which the monomer vapor flows. A typical chamber behind the nozzle is a cylinder about 10 centimeters diameter with a length corresponding to the width of the substrate on which the monomer is condensed. The walls of the chamber may be maintained at a temperature in the order of 200 to 320°C.

Two styles of evaporator are suitable. In one of them, the orifice for injecting droplets and flash evaporator are connected to one end of the nozzle cylinder. In the other style, the injector and flash evaporator section is attached in the center of the nozzle chamber like a T.

A group of acrylate resins employed from making the dielectric layer are monomers having a molecular weight in the range of from 150 to 600. Preferably the monomers have a molecular weight in the range of from 200 to 300. If the molecular weight is too low, the monomer is too volatile and does not condense well for forming a monomer film. Monomer that does not condense on the desired substrate may foul vacuum pumps and hinder operation of an electron gun used for polymerizing the resin. If the

molecular weight is too great, the monomer does not evaporate readily in the flash evaporator at temperatures safely below the decomposition temperature of the monomer.

When the monomers polymerize, there may be shrinkage of the film. Excessive shrinkage may cause poor adhesion of the film on the substrata. As will be explained hereinafter, some shrinkage is desirable in certain embodiments of this invention. Adhesion of the film to the substrate is also dependent on thickness of the film. A thin film may tolerate greater shrinkage without loss of adhesion than a thick film. Shrinkage up to about 15 to 20% can be tolerated in the thin films used in the dielectric layer of the interference filter.

To obtain low shrinkage, there should be a relatively low crosslink density. High crosslink density monomers such as hexane diol diacrylate (HDDA) and trimethylol propane diacrylate (TMPTA) have poor adhesion to metal. A way of defining crosslink density and shrinkage is to consider the size of the molecule and the number of acrylate groups per molecule.

Preferably, the acrylate monomer has an average molecular weight to acrylate group ratio in the range of from 150 to 400. In other words, if the acrylate is a monoacrylate, the molecular weight is in the range of from 150 to 400. (Actually, it is preferred that the molecular weight of a monoacrylate be greater than 200 for other reasons.) On the other hand, if a diacrylate is used, the molecular weight may be in the range of from 300 to 800. As described hereinafter, blends of acrylates of differing functionality and molecular weights may also be used. In that case, the average molecular weight to acrylate group ratio should be in the range of from 150 to 400. This range of values provides sufficiently low shrinkage of the acrylate layer upon curing that good adhesion is obtained. If the molecular weight to acrylate group ratio is too high, there may be excessive shrinkage and poor adhesion to a metal layer.

Some examples of the ratio are as follows:

trimethylol propane diacrylate	98
hexane diol diacrylate	113
beta carboxy ethyl acrylate	144
tripropylene glycol diacrylate	150
polyethylene glycol diacrylate	151
tripropylene glycol methyl	
ether monoacrylate	260

A 50/50 blend of tripolypropylene glycol diacrylate and tripolypropylene glycol methyl ether monoacrylate has an average ratio of 205. Higher molecular weight materials may be blended with beta carboxy ethyl acrylate (BCEA) to provide a suitable average molecular weight material.

Suitable acrylates not only have a molecular weight in the appropriate range, they also have a "chemistry" that does not hinder adhesion. Generally, more polar acrylates have better adhesion than less polar monomers. Long hydrocarbon chains may hinder adhesion. For example, lauryl acrylate has a long chain that is hypothesized to be aligned away from the substrate and hinder polymerization, leading to relatively poor adhesion on most substrates.

A typical monomer used for flash evaporation includes an appreciable amount of diacrylate and/or triacrylate to promote polymerization. Blends of acrylates may be employed for obtaining desired evaporation and condensation characteristics and adhesion, and for controlled shrinkage of the deposited film during polymerization.

Suitable monomers are those that can be flash evaporated in a vacuum chamber at a temperature below the thermal decomposition temperature of the monomer and below a temperature at which polymerization occurs in less than a few seconds at the evaporation temperature. The mean time of monomer in the flash evaporation apparatus is typically less than one second. Thermal decomposition, or polymerization are to be avoided to minimize fouling of the evaporation apparatus. The monomers selected should

also be readily capable of cross-linking when exposed to ultraviolet or electron beam radiation.

The monomer composition may comprise a mixture of monoacrylates and diacrylates. Triacrylates tend to be reactive and may polymerize at the evaporation temperatures, but may be useful in blends. Depending on the techniques used for making a multicolored interference filter, a high or low shrinkage film may be desirable. Generally speaking, the shrinkage is reduced with higher molecular weight materials. Blends of monomers with different shrinkage characteristics may be employed for obtaining a desired shrinkage. Generally, for good adhesion to a metal film a low shrinkage is desirable.

Preferably, the molecular weight of the acrylate monomer is in the range of from 200 to 300. If the molecular weight is less than about 200, the monomer evaporates readily, but may not condense quantitatively on the substrate without chilling of the substrate. If the molecular weight is more than about 300, the monomers become increasingly difficult to evaporate and higher evaporation temperatures are required.

There are about five monoacrylates, ten diacrylates, ten to fifteen triacrylates and two or three tetraacrylates which may be included in the composition. A particularly good acrylate is a 50:50 blend of TRPGDA and tripropylene glycol methyl ether monoacrylate with a molecular weight of about 260 (available as Henkel 8061).

Exemplary acrylates which may be used, sometimes in combination, include monoacrylates 2-phenoxy ethyl acrylate (M.W. 192), isobornyl acrylate (M.W. 208) and lauryl acrylate (M.W. 240), diacrylates dicetylene glycol diacrylate (M.W. 214), neopentyl glycol diacrylate (M.W. 212) and polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) (M.W. 151) or tetraethylene glycol diacrylate (M.W. 302), triacrylates trimethylol propane triacrylate (M.W. 296) and pentaerythritol triacrylate (M.W. 296), monomethacrylates isobornyl methacrylate (M.W. 222) and

2-phenoxyethyl acrylate (M.W. 206) and dimethacrylates triethylene glycol dimethacrylate (M.W. 286) and 1,6-hexanediol dimethacrylate (M.W. 254).

As has been mentioned, the nozzle for the flash evaporator typically comprises a slot extending longitudinally along the evaporator chamber. In an exemplary evaporator, the nozzle slot may have a width in the range of from 0.75 to 1 mm. The surface of a substrate on which the monomer is condensed may be moved past the nozzle at a distance from the nozzle of about 2 to 4 mm. Typical speed of traverse of the substrate past the nozzle is in the order of 150 to 300 meters per minute.

FIG. 2 is a fragmentary cross-section of another embodiment of interference filter constructed according to this invention. In this embodiment there is a temporary substrate 16, such as a polyester film on which there is a thin release layer 17, such as a wax or silicone. A superstrate material 18 is deposited on the temporary substrate over the release layer by a technique such as flash evaporation of an acrylate monomer. The acrylate monomer is polymerized by irradiation.

A semi-reflective metal layer 19 is then deposited on the superstrate. Thereafter, a transparent dielectric layer 21 of polymerized acrylate is formed as described above. Preferably a predetermined area of the dielectric layer has a first thickness  $t_1$ , while an adjacent area has a different thickness  $t_2$ . An opaque reflective metal layer 22 is deposited over the dielectric. The reflective metal layer 22, dielectric layer 21 and semi-reflective metal layer 19 form an interference filter. A permanent substrate material 23 is deposited on the opaque metal layer. Finally a layer 24 of pressure-sensitive adhesive is placed over the permanent substrate.

This embodiment of interference filter is useful for transfer to a substrate that is not conveniently handled in a vacuum system or for application to small areas of a

larger substrate, such as, for example, marking limited areas on currency. When this interference filter is used, the pressure-sensitive adhesive is applied to the desired substrate and the temporary substrate 16 is peeled off. This leaves the superstrate 18 exposed and the interference filter is then essentially like that described and illustrated in FIG. 1.

A part of the layers just described may be used without the pressure-sensitive adhesive to form a pigment. In such an embodiment a thin protective layer of acrylate similar to the superstrate material is deposited over a release layer and polymerized. A metal layer is then deposited on the protective layer and a transparent layer of polymerized acrylate is formed as described above. A second metal layer is deposited over the acrylate and a final protective layer of acrylate is added over the metal. At least one of the metal layers is semi-reflective and both may be semi-reflective. The sandwich of acrylate, metal, acrylate, metal and acrylate forms a protected interference filter. This sandwich can be removed from the release layer and broken up to form colored pigment flakes.

FIG. 3 illustrates another embodiment of interference filter which may be viewed from either face. A substrate 26, such as a polyester film is coated with a thin enough layer 27 of metal that the layer is semi-reflective. A dielectric layer 28 having one thickness  $t_1$  in a predetermined area and a different thickness  $t_2$  in adjacent areas is formed on the semi-reflective metal. A second semi-reflective metal layer 29 is deposited over the dielectric layer and is protected by an overlying superstrate 31 of polymerized acrylate. The two semi-reflective layers 27 and 29, preferably each reflect about 50% and transmit about 50% of the light incident thereon. The semi-reflective layers and the intervening dielectric layer form an interference filter which provides a multi-color appearance from either face of the sheet.

A flexible substrate material is preferable for any of these embodiments of multicolor interference filter since a sheet of such material can be rapidly coated with the multiple layers described above. A suitable apparatus for coating the substrate is illustrated schematically in FIG. 4. All of the coating equipment is positioned in a conventional vacuum chamber 36. A roll of polyester sheet coated on one face with a reflective layer of aluminum is mounted on a pay-out reel 38. The sheet 39 is wrapped around a rotatable drum 37 and fed to a take-up reel 41. Idler rolls 42 are employed, as appropriate, for guiding the sheet material from the pay-out reel to the drum and to the take-up reel.

A flash evaporator 43 as hereinabove described is mounted in proximity to the drum at a first coating station. The flash evaporator deposits a layer or film of acrylate monomer on the substrate sheet as it travels around the drum. After being coated with acrylate monomer the substrate sheet passes an irradiation station where the acrylate is irradiated by a source 44 such as an electron gun or source of ultraviolet radiation. A movable mask 46 may be positioned on rollers for movement through the gap between the radiation source and the drum in synchronism with rotation of the drum. The radiation induces polymerization of the acrylate monomer.

The sheet then passes a metalization station 47 where a semi-reflective coating of metal is applied by vacuum metalizing or sputtering. This completes the interference filter. The sheet then passes another flash evaporator 48 where another layer of acrylate monomer is deposited for forming a superstrate. This layer of monomer is cured by irradiation from an ultraviolet or electron beam source 49 adjacent the drum.

There are a variety of techniques for producing different thicknesses of dielectric layer in different areas of the interference filter. Broadly there are two categories of techniques. One is to condense different

amounts of monomer in different areas of the dielectric layer to produce different thicknesses directly. Several techniques are suitable for this. Alternatively, one may deposit a uniform thickness of monomer in all areas and then shrink the film thickness to different extents in different areas. As has been mentioned above, the acrylate monomer shrinks upon polymerization. By controlling the degree of polymerization of the film, the thickness of the dielectric layer may be controlled. Again there are different techniques for accomplishing this.

FIG. 5 illustrates schematically an arrangement for depositing different thicknesses of acrylate monomer on different portions of a substrate. In this embodiment there is an elongated slot 51 forming a nozzle along the length of a flash evaporator chamber 52. Instead of having a uniform width along the length of the nozzle, there are alternating narrow regions 53 and regions of wide slot 54. As will be apparent, more acrylate is evaporated through the wide portions 54 of the nozzle than through the narrower portions. As a consequence, as the substrate moves past the nozzle (perpendicular to the length of the nozzle) alternating thick and thin stripes of acrylate monomers are deposited. Because of the differences in thickness in the resulting dielectric layer, alternating stripes of color such as pale green and pink are obtained.

Such a nozzle with alternating wide and narrow areas may be held stationary as the sheet moves to produce parallel stripes. Alternatively, such a nozzle may be moved longitudinally as the sheet moves past it and produce a zigzag pattern of colors from the interference filter.

A somewhat analogous technique may be used for obtaining differing thicknesses in different areas of the interference filter by differential polymerization of a uniform thickness of monomer. The similarity can be seen

by reference to FIG. 11 which illustrates a source of radiation 56 such as an ultraviolet lamp or an electron beam gun. A mask 57 is interposed between the radiation source and the substrate with the monomer film to be polymerized (not shown in FIG. 11). A slot 58 with alternating wide and narrow areas in the mask permits passage of greater or lesser amounts of radiation. Where the greater total flux of radiation impinges on the monomer, there is a greater degree of polymerization than in adjacent areas where the total flux of radiation is less. Because of the inherent shrinkage of the monomer upon polymerization, the areas with greater total energy of irradiation are thinner than the areas with less total radiation (and polymerization). Parallel stripes of different colors are thereby obtained from the interference filter.

It should be apparent that by combining a nozzle with different widths of slot and a radiation source with different widths of mask in appropriate alignments, three or four different colors of stripes can be obtained from an interference filter. Furthermore, the slots in masks for deposition or polymerization may have three or more widths instead of just two for additional color variation.

Simply having colored stripes from a multicolor interference filter may not be considered sufficient for some purposes. The movable belt mask 46, illustrated in FIG. 5 and again in FIG. 12, may be used for producing any of a broad variety of multicolor patterns. In the schematic illustration of FIG. 12 such a movable mask has apertures 61 in the form of stars and windows 62 in the form of rectangles. Just as an example, the star shaped apertures may be semi-transparent areas in an otherwise opaque belt. The rectangular windows may be completely transparent.

Such a mask is moved in synchronism with rotation of the drum and the coating apparatus. An ultraviolet light 41 behind the mask provides full irradiation through the

rectangular areas and partial radiation through the star-shaped areas. When such a mask is used it is desirable to employ an additional source of radiation (not shown) in series with the ultraviolet lamp so that all of the monomer receives at least a minimum level of radiation.

It will be apparent that in such an embodiment the dielectric layer will have three different thicknesses. Most of the area irradiated by another source of radiation has a limited degree of polymerization and hence is relatively thicker. The full irradiation through the open windows 62 produces rectangular areas on the dielectric filter which are completely polymerized and hence shrink to the minimum thickness. The intermediate level of irradiation through the star shaped openings 61, produces intermediate polymerization and intermediate thickness. The resulting interference filter has three different colors.

A similar type of mask, having completely open windows in an otherwise impermeable belt, may be moved between a flash evaporator and the rotating drum. The areas opposite the star and rectangular shaped openings are coated with a layer of monomer. Another flash evaporator either upstream or downstream from the one occulted by the movable mask, deposits a uniform layer of monomer on the substrate. The resulting different thicknesses of deposited monomer are then polymerized for producing a monolithic acrylate film having different thicknesses in different areas, hence with a two dimensional multicolor pattern.

Another way of varying the thickness of acrylate monomer on the substrate is by controlling the efficiency of condensation. The efficiency of condensation of the monomer is highly dependent on the temperature of the substrate on which the monomer impinges. The effect of temperature depends on the particular monomer. An exemplary indication of the efficiency as a function of temperature is illustrated in the graph of FIG. 6. At low

temperatures such as close to 0° C, there is essentially 100% efficiency and all of the monomer condenses. At a somewhat higher temperature, such as for example, 25° C, little, if any, of the monomer actually condenses on the substrate. It can be seen that in some temperature ranges the efficiency of condensation is quite sensitive to relatively small changes in temperature.

This temperature effect on efficiency of condensation is exploited for producing films with monomer having different thicknesses in different areas of the interference filter. A low temperature substrate with high efficiency of condensation produces a relatively thicker dielectric layer whereas a somewhat higher temperature area with less efficient condensation produces a relatively thinner dielectric layer. A number of techniques may be used for varying the temperature of the substrate.

One way is to employ a movable mask, such as illustrated in FIG. 12 immediately upstream from the flash evaporator which applies the acrylate monomer which becomes the dielectric film. An infrared lamp behind the mask irradiates areas on the substrate which absorb the infrared radiation and are thereby heated. The higher temperature areas have less efficient condensation and hence a thinner layer of monomer than adjacent cooler areas.

Because the efficiency of condensation changes rather steeply in the general vicinity of ambient temperatures and since the flash evaporation and irradiation tend to raise the temperature of the substrate, it is desirable to refrigerate the roll of substrate until it is placed on the pay-out reel in the coating apparatus. It is also desirable to cool the rotating drum, such as for example, with chilled water, so that the substrate remains at a low temperature.

FIG. 7 illustrates a fragment of the surface of a cooled drum 63 which supports a thin sheet substrate (not

shown) as it moves through a coating apparatus. A number of ordinary paper stars 64 are glued onto the surface of the drum. The substrate wrapped around the drum during coating is in good thermal contact with the drum between the stars. Where the paper stars intervene between the surface of the drum and the substrate, the temperature of the substrate is higher since the substrate is insulated from the cooling drum. As a consequence of this thermal insulation and differential thermal pattern, there is a relatively thinner layer of monomer adjacent the stars and a relatively thicker layer elsewhere on the substrate. This results in a multicolor interference filter.

FIG. 8 illustrates the effect achieved in an actual experiment where paper stars were glued on the surface of a water-cooled drum. In the area of the star the interference filter produces a gold color with flecks of red or magenta. The color, of course, depends on the angle from which the interference pattern is observed. The colors mentioned are for observation at approximately normal incidence. When viewed at about 45° the color of the star is seen as a blue-green color. Surrounding the star is a halo 66 which is a blue or blue-green color. Surrounding the halo is a band 67 of generally gold color with a reddish hue along the center of the band. The balance of the area of the interference filter which was in better thermal contact with the drum is blue or purple in color. It is hypothesized that the band with a color resembling that of the star may be due to a half wavelength change in thickness of the dielectric layer.

FIG. 9 illustrates another way of controlling the temperature of sheet substrate. FIG. 9 illustrates a fragment of the surface 68 of a water-cooled drum. The surface is covered with a pattern of shallow recesses 69. When the thin sheet is wrapped around the drum, it is in good thermal contact with the surface 68, but is spaced apart from the drum surface opposite the recesses. The vacuum in the coating apparatus is an excellent insulator,

and the areas over the recesses are essentially uncooled, whereas the areas in contact with the surface of the drum are cooled. The resulting differential temperature pattern results in differing efficiency of condensation of monomer on the substrate, hence differing thicknesses of dielectric layer in the interference filter.

A very simple pattern of diagonal squares is illustrated for the recesses, but it will be apparent that any desired recess pattern may be generated on the surface of the drum.

Such a drum is also useful in an embodiment where there is differential polymerization, hence differential shrinkage in a monomer. When the monomer is polymerized by an electron beam, the areas of the substrate in contact with the surface 68 of the drum are well grounded. The areas opposite the recesses 69 are not as well grounded and develop an electrostatic charge which tends to repel the electron beam. The resulting differences in total irradiation of the electron beam on the monomer result in differences in polymerization in the dielectric layer. The resulting shrinkage differences produce multicolored images.

Electrical grounding may also be used in a different way in an electron gun, particularly for forming stripes of color along a moving sheet. The electron beam in a gun is accelerated by a potential difference between the electron source and an accelerating screen. By varying the effectiveness of the grounding of the screen, the electron beam can have different total flux in different areas and hence produce differential polymerization.

It will also be apparent that an electron gun may have a narrow steerable beam which can be used to "write" on the monomer film for producing any desired image in multiple colors. A particularly desirable way of doing this is with an electron gun that scans across the moving substrate perpendicular to the direction of travel of the substrate. The intensity of the electron beam is

modulated as a function of time during the scan for producing variable polymerization and, in effect, scans across the film. Such a technique is quite analogous to producing a television image with a raster scan and quite intricate multicolor patterns can be produced in an interference filter.

FIG. 10 illustrates another technique for preparing thermal imprints on a thin sheet substrate 71 before flash evaporation of an acrylate monomer. In this coating apparatus, a refrigerated roll of substrate is placed on a pay-out reel 72 in a vacuum system 73. The substrate passes through the apparatus past a number of coating and curing stations and is wound onto a take-up reel 74.

The substrate 71 first passes a metalization station 76 where one of the metal layers for forming the interference filter is deposited by vacuum metalizing or sputtering. The thin film then passes through a thermal imprinting station where the surface to receive the acrylate monomer is passed between a backing roll 77 and a thermal imprinting roll 78. An exemplary thermal imprinting roll has raised areas of relatively low conductivity rubber which engaged the surface of the substrate. The rubber raised areas are contacted by a heated roll 79. The heated roll elevates the temperature of the raised areas on the imprinting roll and the resulting thermal pattern is "printed" onto the substrate. Alternatively, the imprinting roller 78 may itself be heated or cooled for imposing a differential temperature pattern on the substrate.

The substrate, which retains the thermal pattern temporarily in the vacuum, next passes a flash evaporation station 80 where an acrylate monomer is condensed on the substrate. As pointed out above, the differential temperature results in different thicknesses of monomer being deposited on the substrate. The substrate then passes a radiation source 81 where ultraviolet or an electron beam polymerizes the monomer. The film then

passes the final metalization station 82 where the second metal layer is deposited. Additional stations may be included if desired for adding a protective superstrate, etc.

#### EXAMPLES

A multicolor interference filter can be made by evaporating acrylate monomer through a longitudinal slot 84 as illustrated in FIG. 13 with intermittent areas 85 where the slot is essentially blocked. Such a nozzle produces a coating having two colors. For example, in one experiment, the coating opposite an open area 84 of the slot was gold, with a bright blue line about 7 mm wide opposite the blocked area 85. The dielectric layer opposite the blocked slot was considerably thinner than the gold area adjacent to the blue stripes.

In another experiment, the temperature of the coating drum was changed rapidly during deposition. The drum temperature was lowered rapidly from about 20°C to about 0°C. The polyester film that was in contact with the drum experienced a temperature change which was a reflection of the changing temperature of the drum. As the drum cooled, the color from the resultant interference filter changed from purple, to blue, to yellow.

The color patterns developed by pasting paper stars on a water cooled drum have been illustrated in FIG. 8. In this experiment, the paper stars were either 75 or 150 micrometers thick and about 9.5 mm wide.

The variation in thickness due to differential shrinkage upon polymerization of the acrylate was demonstrated by varying the electron flux from an electron gun. This was done by varying the grounding condition of the accelerating screen through which the electrons pass. A greater electron flux is emitted through areas where the screen is well grounded. Thus, there is a curtain of electrons with alternating lanes of heavy and light flux.

Due to the alternating high and low flux zones, the

degree of polymerization of the acrylate differed. In these examples, the polyester film substrate was 50 cm. wide. In one experiment three pink stripes were interleaved with three light green stripes. Similarly, alternating blue and gold stripes were produced with a different thickness of dielectric layer. By tripling the number of grounding points on the electron gun screen the number of stripes with varying electron density was tripled and twice as many narrower color stripes produced.

FIG. 14 illustrates another embodiment of interference filter constructed according to principles of this invention. In this embodiment color is obtained by having multiple transparent layers which are alternately materials with high index of refraction and low index of refraction, respectively. Interference effects due to changes in index of refraction between the layers provide color for either a reflective or transparent object.

Such an object comprises a substrate 90 which may be transparent or opaque as required for a particular application. The substrate on which the multiple layers of acrylate are deposited may be either a rigid object or a flexible sheet substrate. If desired, a metal layer (not shown) may be applied over the substrate for greater reflectance. A plurality of alternating layers of low refractive index material 91 and high refractive index material 92 are deposited on the substrate. As pointed out above, the thicknesses of the high and low refractive index materials may be varied in different areas of the object to provide different colors, and in any case are appreciably less than one micron.

The acrylate employed for depositing the several layers are selected for their compatibility and index of refraction. Generally speaking, the fluorinated acrylates tend to have a low refractive index and are suitable for the low index layers. An exemplary high index material comprises a bisphenol A diacrylate. It is preferred that the acrylate monomer have a molecular weight to acrylate

group ratio in the range of from 150 to 400. As few as two layers may be sufficient where a hint of color is sufficient. Generally, however, several layers of alternating high and low index of refraction are employed.

Although a substantial number of methods for forming a multicolor interference filter, have been described and illustrated herein, it will be apparent to those skilled in the art that additional embodiments can readily be devised. Other techniques may be used for depositing nonuniform layers of acrylate dielectric for producing desired color patterns. Similarly, other techniques may be used for controlling shrinkage of a condensed film of monomer by controlling the degree of polymerization. It is therefore to be understood that within the scope of the appended claims, this invention may be practiced otherwise than as specifically described.

## 4. Claims

1. A method for forming an interference color coating on a substrate comprising the steps of:
  - evaporating an acrylate monomer having a molecular weight to acrylate group ratio in the range of from 150 to 400;
  - condensing the acrylate monomer on a substrate as a monomer film;
  - polymerizing the acrylate for forming a polymer film having a thickness sufficient for producing an interference color; and
  - providing at least partially reflective coatings on both faces of the polymer film.
2. A method as recited in claim 1 wherein one of the reflective coatings comprises metal sufficiently thick to be substantially completely reflective.
3. A method as recited in claim 2 wherein the metal coating is between the substrate and the acrylate.
4. A method as recited in claim 1 wherein both reflective coatings are semi-reflective.
5. A method as recited in claim 1 further comprising a release layer between one of the reflective coatings and the substrate for removing the film and coatings from the substrate.
6. A method as recited in claim 1 further comprising a protective layer over at least one of the reflective coatings.
7. A method for forming an interference coating on a substrate comprising the steps of:
  - evaporating a first acrylate monomer;

condensing the first acrylate monomer on a substrate as a monomer film less than one micron thick;  
polymerizing the acrylate for forming a first polymer film having a first index of refraction;  
evaporating a second acrylate monomer;  
condensing the second acrylate monomer on the first film as a monomer film less than one micron thick;  
polymerizing the acrylate for forming a second polymer film having a second index of refraction, wherein the second index of refraction is different from the first index of refraction.

8. A method as recited in claim 7 further comprising the steps of:

evaporating a third acrylate monomer;  
condensing the third acrylate monomer on the second film as a monomer film less than one micron thick;  
polymerizing the acrylate for forming a third polymer film having the first index of refraction;  
evaporating a fourth acrylate monomer;  
condensing the fourth acrylate monomer on the third film as a monomer film less than one micron thick;  
polymerizing the acrylate for forming a fourth polymer film having the second index of refraction;  
evaporating a fifth acrylate monomer;  
condensing the fifth acrylate monomer on the fourth film as a monomer film less than one micron thick;  
polymerizing the acrylate for forming a fifth polymer film having the first index of refraction;  
evaporating a sixth acrylate monomer;  
condensing the sixth acrylate monomer on the fifth film as a monomer film less than one micron thick; and  
polymerizing the acrylate for forming a sixth polymer film having the second index of refraction.

9. A method as recited in claim 7 wherein each polymer film has a molecular weight to acrylate group ratio in the range of from 150 to 400.

10. A method for forming a multi-color coating on a substrate comprising the steps of:

evaporating at least one acrylate monomer having an average molecular weight in the range of from 150 to 600;

condensing the acrylate monomer on a substrate as a monomer film;

polymerizing the acrylate for forming a polymer film having a thickness sufficient for producing an interference color; and

providing at least partially reflective coatings on both faces of the polymer film; and characterized by

forming a predetermined area of the film with a different thickness than the thickness of an adjacent area of the film for producing different interference colors from the respective areas.

11. A method as recited in claim 10 comprising the step of controlling the temperature of the substrate to be different in the predetermined area than the temperature of the substrate in the adjacent area during the condensing step.

12. A method as recited in claim 11 comprising printing a thermal pattern on the surface of the substrate immediately before the condensing step.

13. A method as recited in claim 11 wherein the controlling step comprises condensing the acrylate monomer on a front face of a thin film substrate while a back face of the substrate is in contact with a temperature controlled surface, and maintaining thermal contact between the temperature controlled surface and the

predetermined area different from thermal contact between the surface and the adjacent area.

14. A method as recited in claim 10 wherein the polymerizing step comprises polymerizing the acrylate in the predetermined area to a different degree than polymerization of the acrylate in the adjacent area.

15. A method as recited in claim 14 wherein the polymerizing step comprises exposing the film to radiation and includes irradiating the predetermined area of the film to a different total exposure of radiation from the total exposure of the adjacent area of the film.

16. A method as recited in claim 15 wherein the exposing step comprises shielding a portion of the film from irradiation.

17. A method as recited in claim 14 wherein the polymerizing step comprises irradiating the film with an electron beam and includes irradiating the predetermined area of the film to a total exposure of electron energy different from the total exposure of electron energy of the adjacent area of the film.

18. A method as recited in claim 17 wherein the irradiating step comprises steering the electron beam for irradiating different portions of the film to different total exposures.

19. A method as recited in claim 10 wherein the predetermined area comprises a first plurality of stripes and the adjacent area comprises a second plurality of stripes interleaved between the first stripes.

20. A method as recited in claim 10 wherein the forming step comprises selectively shrinking the thickness

of the predetermined area of the film to a different degree from shrinkage of thickness of the adjacent area of the film.

21. An interference color filter comprising:  
a first at least partially reflective layer;  
a crosslinked transparent acrylate layer having a molecular weight to acrylate group ratio in the range of from 150 to 400, the acrylate layer having a thickness sufficient for producing an interference color; and  
a second at least partially reflective layer on the opposite face of the acrylate layer from the first reflective layer.

22. An interference color filter as recited in claim 21 herein one of the reflective layers comprises a substantially completely reflective metal.

23. An interference color filter as recited in claim 21 further comprising a protective layer of crosslinked acrylate covering at least one of the reflective layers.

24. An interference color filter as recited in claim 21 further comprising a plastic film substrate and wherein one of the reflective coatings is between the substrate and the acrylate layer.

25. An interference color filter as recited in claim 21 wherein both reflective coatings are semi-reflective.

26. A multiple color interference filter comprising:  
a substrate; and  
a monolithic acrylate polymer film deposited on the substrate with a sufficient thickness for producing interference color, a predetermined area of the acrylate film having a first thickness and a second area of the

acrylate film adjacent to the predetermined area having a second thickness different from the thickness of the predetermined area.

27. A multiple color interference filter comprising:  
a substrate; and  
a monolithic acrylate polymer film deposited on the substrate with a sufficient thickness for producing interference color, a predetermined area of the acrylate film having a first degree of polymerization and a second area of the acrylate film adjacent to the predetermined area having a second degree of polymerization different from the polymerization of the predetermined area.

Fig. 1

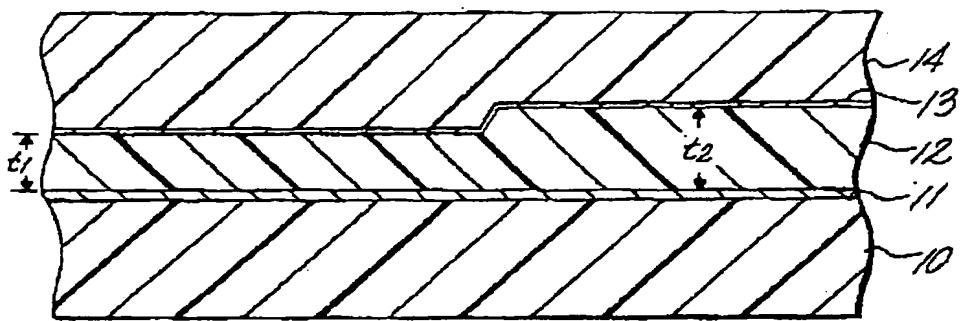


Fig. 2

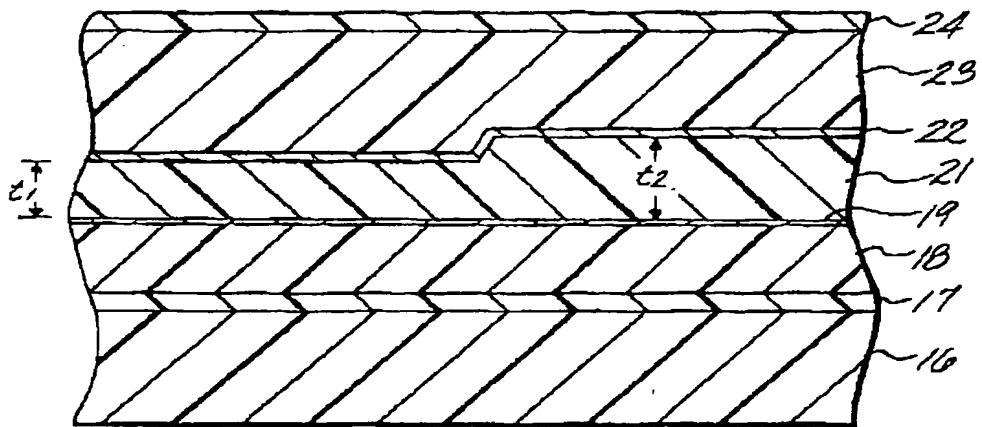


Fig. 3

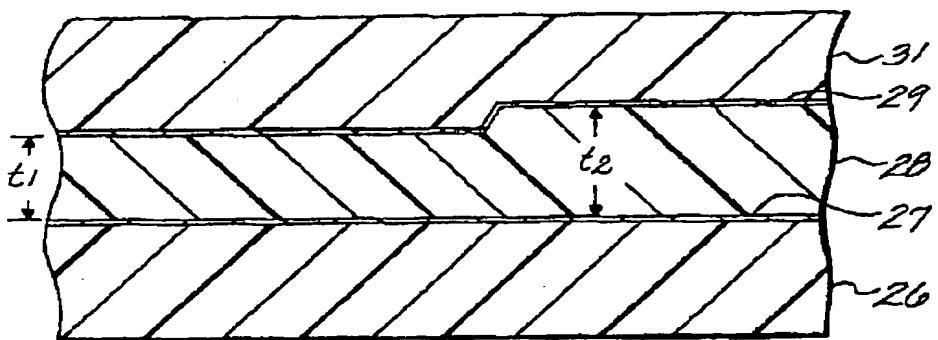


Fig. 4

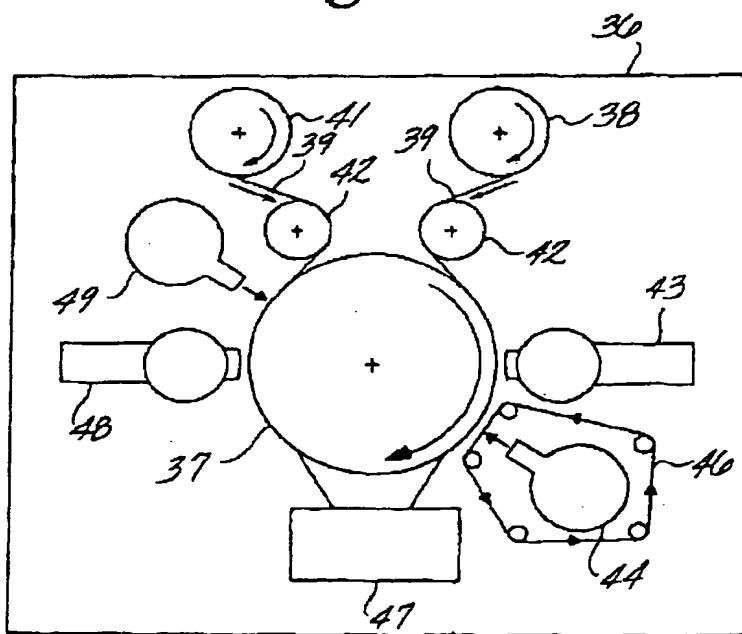
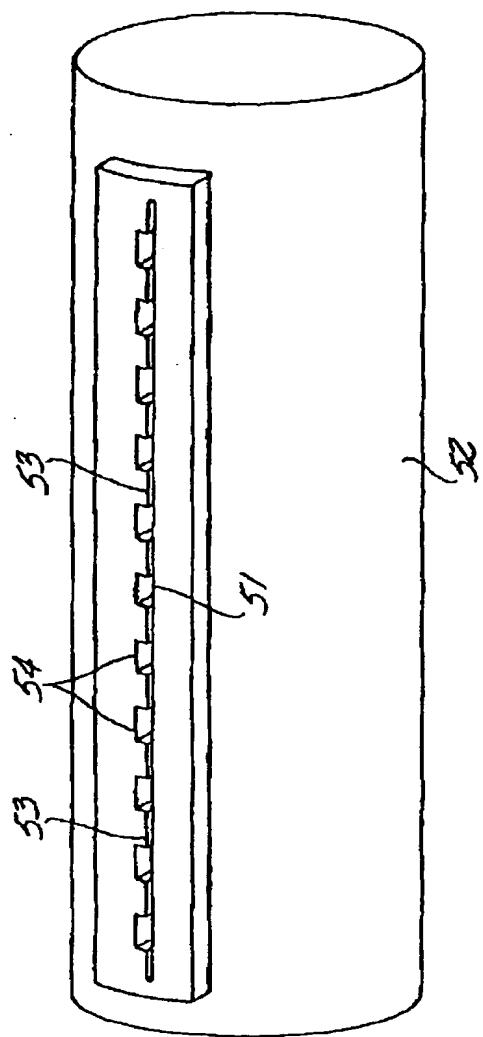


Fig. 5



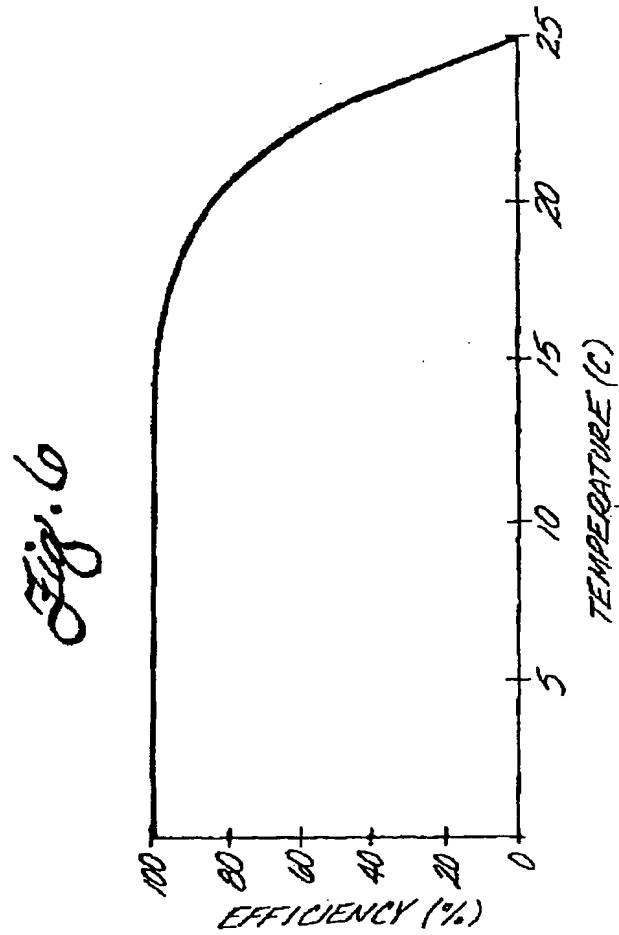


Fig. 7

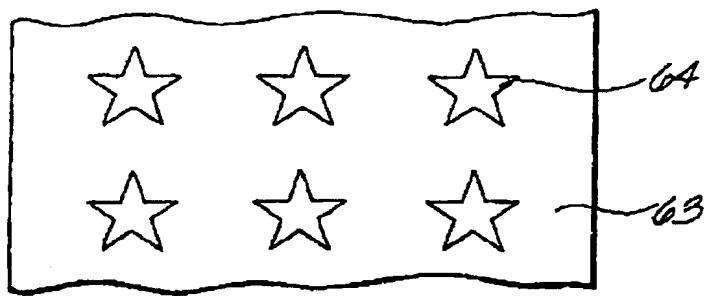


Fig. 8

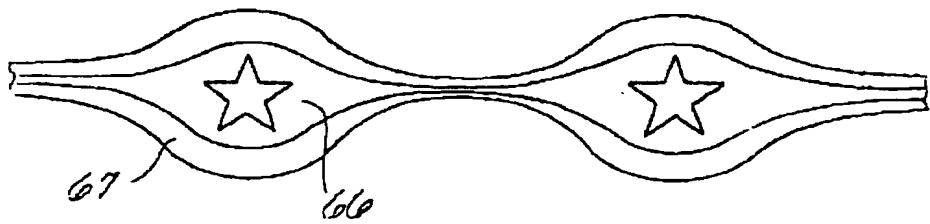


Fig. 9

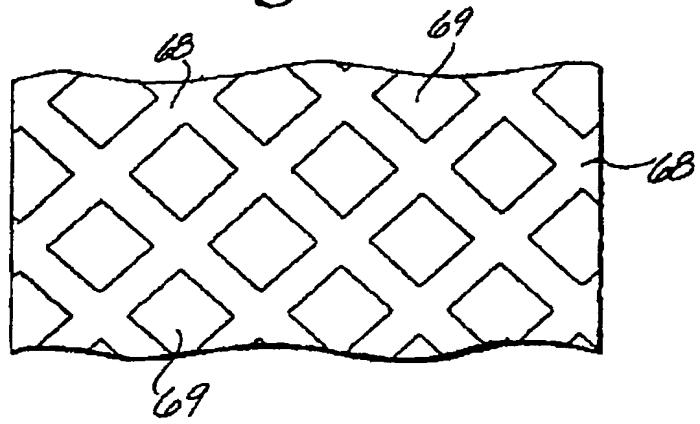
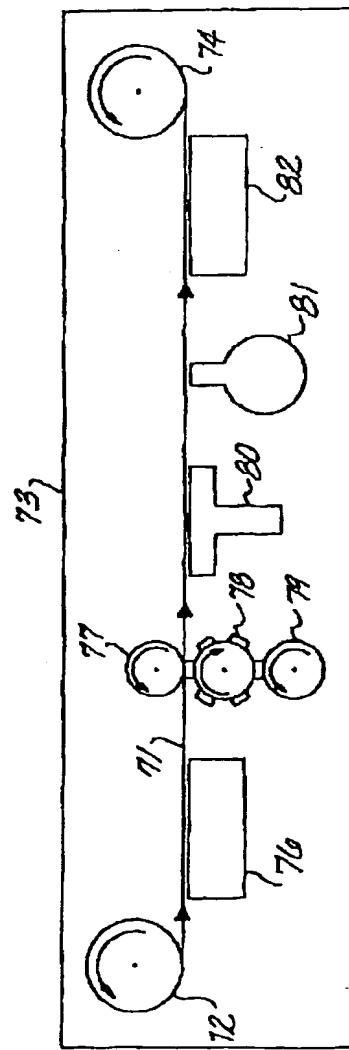
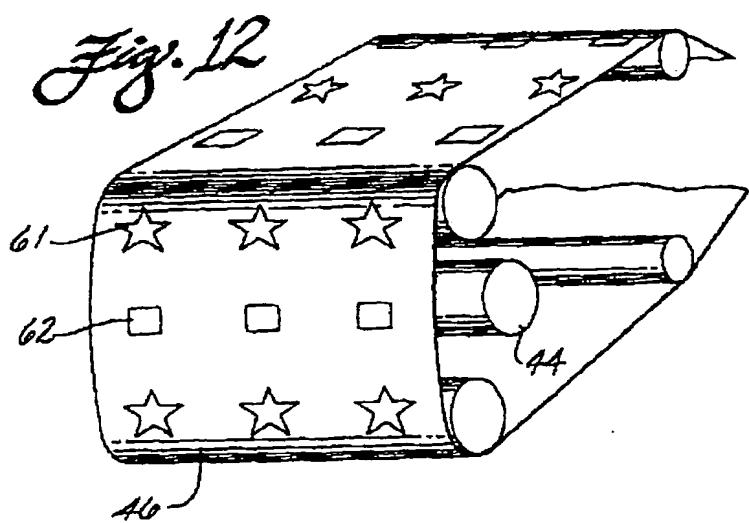
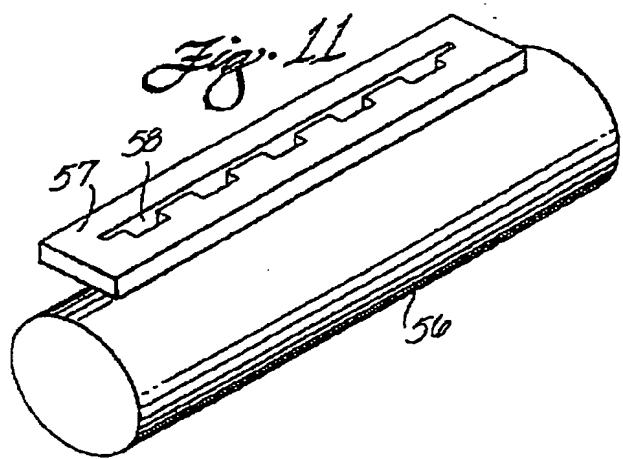
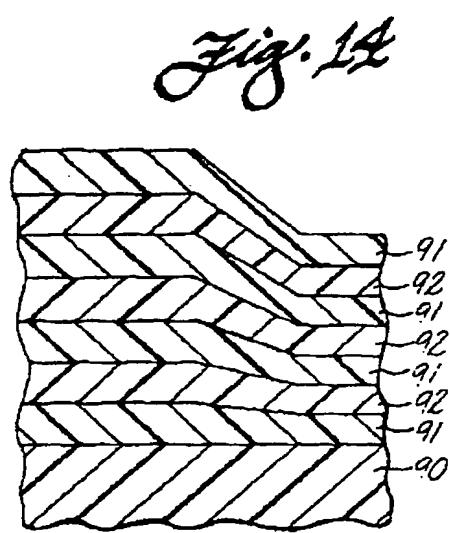
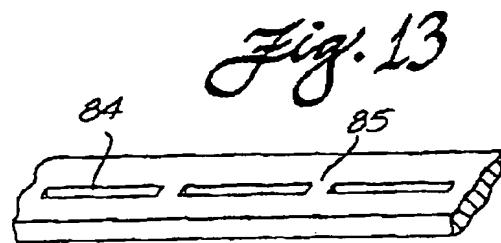


Fig. 10







### 1. Abstract

Several techniques may be used for forming a colored interference filter coating on a substrate such as polyester film. The interference filter has two metal reflective films, at least one of which is semi-transparent. A layer of transparent acrylate polymer dielectric between the metal layers completes the interference filter, which may be sandwiched between protective layers. The dielectric is formed by evaporating an acrylate monomer having a molecular weight in the range of from 150 to 600. Preferably the acrylate monomer has a molecular weight to acrylate group ratio in the range of from 150 to 400. The acrylate condenses on the substrate and is polymerized in situ for forming a monolithic film with a sufficient thickness to produce an interference color. In several embodiments different areas of the film have different thicknesses for producing different interference colors. The thickness of the dielectric can be controlled by the amount of monomer condensed, by either controlling the temperature of the condensation surface or controlling the amount of monomer evaporated adjacent a predetermined area of the substrate. Thickness may also be controlled by condensing a uniform layer of monomer and polymerizing the monomer to different degrees for varying the shrinkage of the film and hence the thickness of the film and color.

### 2. Representative Drawing

FIG 1

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)6月29日

【公開番号】特開平8-332450

【公開日】平成8年(1996)12月17日

【年通号数】公開特許公報8-3325

【出願番号】特願平8-64819

【国際特許分類第6版】

B05D 5/06 101

7/24 302

B32B 7/02 103

7/06

27/00

27/16 101

27/30

G02B 5/20

5/28

// B32B 15/08 102

【F I】

B05D 5/06 101 C

B

7/24 302 P

B32B 7/02 103

7/06

27/00 N

27/16 101

27/30 A

G02B 5/20

5/28

B32B 15/08 102 Z

【手続補正書】

【提出日】平成10年3月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一の少なくとも一部反射性の層、  
150～400のアクリレート基に対する分子量比を有する  
架橋した透明なアクリレート層、このアクリレート層は  
干渉カラーを形成するに十分な厚さを有する、及びアクリレート層の第一の反射層とは反対の面上の第二の少なくとも一部反射性の層を含む干渉カラーフィルター。

【請求項2】 反射層の1つが実質的に完全に反射性の  
金属を含む、請求項1記載の干渉カラーフィルター。

【請求項3】 反射層の少なくとも1つをカバーする架

橋したアクリレートの保護層をさらに含む、請求項1記載の干渉カラーフィルター。

【請求項4】 プラスチックフィルム基材をさらに含み、反射コーティングの1つが基材とアクリレート層の間に存在する、請求項1記載の干渉カラーフィルター。

【請求項5】 両方の反射コーティングが半反射性である、請求項1記載の干渉カラーフィルター。

【請求項6】 基材、及び干渉カラーを与えるに十分な厚さを有する基材上に付着された一体式アクリレートポリマーフィルム、このアクリレートフィルムの所定の領域は第一の厚さを有し、この所定の領域に隣接するアクリレートフィルムの第二の領域は所定の領域の厚さとは異なる第二の厚さを有する、を含む多色カラー干渉フィルター。

【請求項7】 基材、及び干渉カラーを与えるに十分な厚さを有する基材上に付着された一体式アクリレートポ

リマーフィルム、このアクリレートフィルムの所定の領域は第一の重合度を有し、この所定の領域に隣接するアクリレートフィルムの第二の領域は所定の領域の重合度

とは異なる第二の重合度を有する、を含む多色カラー干渉フィルター。